

**APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE Cr-Ni POR ROCIADO TÉRMICO POR  
ARCO ELÉCTRICO SOBRE ACEROS AL CARBONO PARA PROTEGERLOS  
CONTRA LA OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA**

**TRABADO DE INVESTIGACIÓN PRESENTADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE  
MAGISTER EN INGENIERÍA MECÁNICA**

**DIEGO PÉREZ MUÑOZ  
INGENIERO MECÁNICO**

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA**

**PEREIRA  
2017**

**APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE Cr-Ni POR ROCIADO TÉRMICO POR  
ARCO ELÉCTRICO SOBRE ACEROS AL CARBONO PARA PROTEGERLOS  
CONTRA LA OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA**

**DIEGO PÉREZ MUÑOZ  
INGENIERO MECÁNICO**

**TRABAJO DE GRADO**

**Director  
JOSÉ LUDDEY MARULANDA ARÉVALO  
DOCTOR EN QUÍMICA AVANZADA**

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA  
PEREIRA  
2017**

**Nota de Aceptación**

-----  
-----  
-----  
-----

-----

**Presidente del Jurado**

-----

**Jurado**

## **DEDICATORIA**

*A mi madre,  
Fuente inagotable de amor y apoyo incondicional.*

## **AGRADECIMIENTOS**

- Vicerrectoría de Investigaciones, Innovación y Extensión de la Universidad Tecnológica de Pereira por financiar el proyecto de investigación "Aplicación de recubrimientos de Cromo-Níquel sobre aceros al carbono de baja aleación, para protegerlos contra la oxidación a alta temperatura", con código "8-16-1"
- Al Ingenio Pichichi, en cabeza del Ing. David H. Giraldo quién proporcionó las muestras de acero ASTM A53 grado B para la realización del proyecto.
- A la Facultad de Ingeniería Mecánica de la Universidad Tecnológica de Pereira por facilitar sus instalaciones para la realización de los ensayos de oxidación cíclica.
- A la empresa GL Motors por la aplicación de los recubrimientos de Cr-Ni, parte esencial en la realización del proyecto.
- A la Tecnoacademia Risaralda (SENA) y su laboratorio de nanotecnología, específicamente la Dra. Ana María Piedrahita Gallo, quien facilitó sus instalaciones y equipos para la caracterización de las muestras de estudio vía SEM.
- A la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia UPTC cede Tunja, quien por medio del Instituto para la Investigación e Innovación en Ciencia y Tecnología de Materiales INCITEMA, permitieron la caracterización de las muestras de estudio vía DRX.

## RESUMEN

Muestras del acero ASTM A53 grado B fueron recubiertas por rociado térmico por arco eléctrico con un acero con 13 % de cromo (acero inoxidable 420SS) y sometidas a 500 ciclos de oxidación a temperaturas de 500 °C, 600 °C y 750° C, con el fin de estudiar su comportamiento protector contra la oxidación a altas temperaturas. Se estudió la generación de óxidos por medio de varianza de masa; también se estudió por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia de Energía Dispersada (EDS) y Difracción de Rayos X (XRD), la morfología, composición y estructura de las capas de óxido formadas. Las capas que se formaron en el acero sin recubrir fueron continuas, con baja adherencia y están compuestas principalmente por los óxidos  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . La pérdida de masa en las muestras sin recubrimiento fue muy alta, ya que no lograron formarse óxidos protectores y la cascarilla de óxido se desprendió con facilidad. El acero protegido por rociado térmico por arco tuvo un buen desempeño, ya que en la superficie del recubrimiento se formó una capa de óxido de cromo ( $\text{FeCr}_2\text{O}_3$ ) que protegió al acero del proceso oxidativo y prolongó su vida útil, ya que dicha capa presentó buena adherencia, continuidad y se oxidó preferentemente en comparación con el sustrato.

### **Palabras clave:**

ALTA TEMPERATURA;

PROTECCIÓN;

OXIDACIÓN CÍCLICA;

CROMO;

ROCIADO TÉRMICO;

RECUBRIMIENTO.

## CONTENIDO

1.	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	13
2.	MARCO TEÓRICO .....	15
2.1	PRINCIPIOS DE CORROSIÓN .....	17
2.2	CORROSIÓN A ALTAS TEMPERATURAS.....	18
2.2.1	Oxidación cíclica .....	19
2.3	ROCIADO TÉRMICO.....	21
2.3.1	Rociado térmico por arco eléctrico .....	24
2.4	RECUBRIMIENTO (ALEACIONES DE CROMO/NÍQUEL).....	28
3.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL, RESULTADOS Y ANÁLISIS .....	29
3.1	SISTEMA DE OXIDACIÓN CÍCLICA .....	29
3.1.1	Sistema mecánico .....	32
3.1.2	Control de las variables en el sistema .....	33
3.1.3	Método de automatización .....	34
3.1.4	Sistema eléctrico .....	37
3.1.5	Sistema neumático .....	38
3.2	MUESTRAS DE ESTUDIO .....	40
3.3	DEPOSICIÓN DEL RECUBRIMIENTO .....	42
3.4	CARACTERIZACIÓN DE LAS PROBETAS DE ESTUDIO.....	42
3.4.1	Varianza de masa .....	43
3.4.2	Microscopía Electrónica de Barrido .....	47
3.4.3	Difracción de Rayos X .....	63
4.	CONCLUSIONES .....	66
5.	PRODUCTOS INTELECTUALES.....	68

## LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. Procesos de oxidación más comunes [24].....	19
Figura 2. Sección transversal típica de un revestimiento rociado, mostrando la estructura laminar de óxidos e inclusiones [24]. ....	23
Figura 3. Esquema del proceso por arco eléctrico [24].....	25
Figura 4. Horno eléctrico seleccionado para la prueba de oxidación cíclica.....	30
Figura 5. Diseño preliminar canastilla porta-muestras.....	31
Figura 6. Base para el mecanismo de oxidación cíclica .....	31
Figura 7. Sistema mecánico de oxidación cíclica.....	33
Figura 8. Plano del circuito eléctrico mecanismo de oxidación cíclica [37] .....	38
Figura 9. Plano del sistema neumático mecanismo de oxidación cíclica [37].....	39
Figura 10. Mecanismo de oxidación cíclica .....	40
Figura 11. Probetas de estudio.....	41
Figura 12. Variación de masa muestras de estudio con ciclos de oxidación a 500° C .....	44
Figura 13. Variación de masa muestras de estudio con ciclos de oxidación a 600° C .....	45
Figura 14. Variación de masa muestras de estudio con ciclos de oxidación a 750° C .....	46
Figura 15. Sección transversal muestra ASTM A53 después de 10 ciclos a 500° C .....	48
Figura 16. Sección transversal muestra ASTM A53 después de 50 ciclos a 500° C .....	49
Figura 17. Sección transversal muestra ASTM A53 después de 150 ciclos a 600° C .....	50
Figura 18. Sección transversal muestra ASTM A53 después de 150 ciclos a 750° C .....	51
Figura 19. Imagen transversal muestra recubierta después de 10 ciclos de oxidación a 500° C.....	52
Figura 20. Imagen transversal muestra recubierta después de 100 ciclos de oxidación a 500° C.....	53
Figura 21. Imagen transversal muestra recubierta después de 200 ciclos de oxidación a 500 °C.....	54



Figura 22. Imagen transversal muestra recubierta después de 500 ciclos de oxidación a 500 °C.....	56
Figura 23. Imagen transversal muestra recubierta después de 100 ciclos de oxidación a 600 °C.....	57
Figura 24. Imagen transversal muestra recubierta después de 500 ciclos de oxidación a 600 °C.....	58
Figura 25. Imagen transversal muestra recubierta después de 100 ciclos de oxidación a 750 °C.....	59
Figura 26. Imagen transversal muestra recubierta después de 200 ciclos de oxidación a 750 °C.....	60
Figura 27. Imagen transversal muestra recubierta después de 500 ciclos de oxidación a 750 °C.....	61
Figura 28. Separación recubrimiento en muestra recubierta después de 500 ciclos de oxidación a 750 °C.....	62
Figura 29. Espectro DRX Muestra sin recubierta después de 200 ciclos a 500°C	63
Figura 30. Espectro DRX Muestra recubierta después de 200 ciclos a 500°C .....	64
Figura 31. Espectro DRX Muestra recubierta después de 200 ciclos a 600°C .....	65
Figura 32. Espectro DRX Muestra recubierta después de 200 ciclos a 750°C .....	65

## LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. Características de procesos de rociado térmico [24] .....	27
Tabla 2. Características acero 420 SS .....	28
Tabla 3. Composición química principal de los aceros ASTM A53 grado B .....	41
Tabla 4. Condiciones de deposición del recubrimiento por rociado térmico .....	42
Tabla 5. Características Microscopio Electrónico de Barrido .....	47

## INTRODUCCIÓN

La industria posee procesos que exigen elevada temperatura, en ambientes oxidativos, erosivos y corrosivos, los cuales conducen a una reducción de la vida útil de algunos de sus componentes, al igual que altos costes en mantenimiento. Aunque los aceros diseñados para resistir estos ambientes son cada vez más usados, también es importante conocer su comportamiento ante medios altamente agresivos, ya que la integridad puede estar comprometida, conduciendo a la degradación total de la pieza con las consiguientes pérdidas económicas ocasionadas por la interrupción de los procesos de producción. Además la producción de óxidos en la superficie del material, no garantiza una protección contra la corrosión, debido a que no todas las capas de óxido generadas funcionan como barrera protectora [1-3]. Igualmente, las muestras estudiadas también son sometidas a tensiones térmicas que pueden originar grietas, ampollamientos o desprendimientos del recubrimiento y/o de la capa de óxido formada; fenómenos que son observables por medio de Microscopía Electrónica de Barrido SEM (por sus siglas en inglés) [2, 4, 5].

La gran mayoría de las aplicaciones de materiales a temperaturas elevadas exigen ciclos de calentamiento y enfriamiento, como es el caso de calderas y turbinas de avión entre otras. Los materiales usados comúnmente deben permitir la formación lenta y controlada de capas de óxidos, las cuales deben ser resistentes al desgaste mecánico producido durante el proceso de enfriamiento, debido a que los ciclos de enfriamiento producen un incremento de los esfuerzos compresivos, a causa de los diferentes coeficientes de expansión térmica de los sustratos metálicos y los óxidos, produciendo un agrietamiento, descascaramiento y desprendimiento de las capas de óxido. Esto ocasiona que la superficie del sustrato quede expuesta a la acción de los gases oxidantes, y por tanto, aumente la velocidad de oxidación [6, 7].

El rompimiento y separación de la capa de óxido ocurre durante el período de enfriamiento de un ciclo térmico; al cambiar drásticamente la temperatura, la diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre la capa de óxido y el sustrato próximo, provoca la generación de una tensión térmica. Incluso, los defectos de la capa de óxido, pueden aumentar el agrietamiento y separación del sustrato durante cada ciclo. Los óxidos que son dúctiles a alta temperatura son a menudo frágiles a temperaturas más bajas, y el esfuerzo térmico generado puede inducir grietas en la capa de óxido y posiblemente el rompimiento y separación del sustrato. Obviamente, si se pierde la capa de óxido superficial durante un ciclo térmico, queda un sustrato con menos elementos de aleación, el cual genera una capa de óxido menos protector a medida que comienza el siguiente ciclo térmico. Si después de un tiempo de oxidación, el contenido de cromo en la interface aleación/capa de óxido disminuye por debajo de un nivel crítico, la reformulación de la capa de óxido cambia, dando lugar a la formación de una capa de óxido con alto contenido de hierro que tiene un crecimiento más rápido y por lo tanto menos protectora. La frecuencia de los ciclos térmicos y la velocidad de enfriamiento afectan la cantidad y la forma de romperse y separarse de la capa de óxido. El efecto de la frecuencia del ciclo sobre el comportamiento de la oxidación es complejo y depende de la adherencia de la capa de óxido, el tipo de defectos que controlan el rompimiento y separación del óxido, el tiempo total de la prueba y la temperatura de la prueba. Generalmente a mayor velocidad de enfriamiento mayor es la cantidad de óxido desprendido [8-10].

Los ambientes a los cuales se encuentra sometido el material en los ensayos de oxidación cíclica son similares a los que se encuentra expuesto en condiciones normales de trabajo, por este motivo, este tipo de pruebas son empleadas con gran frecuencia. Este ensayo consiste en someter al material a calentamientos y enfriamientos cíclicos, simulando ambientes más severos que los experimentados realmente por el material y para tiempos más cortos, construyendo condiciones

más agresivas que las reales; posteriormente se caracteriza el comportamiento de las probetas de estudio mediante la ganancia o pérdida de masa que experimentan durante el tiempo de ensayo.

El aumento de la eficiencia de los equipos en muchos casos se relaciona con el aumento de las temperaturas de trabajo, lo que incrementa la oxidación de las piezas y partes expuestas al calor; la velocidad de difusión del oxígeno a través de la película de óxido aumenta con la temperatura, conllevando esto a la reacción de los elementos activos del sustrato para formar la capa de óxido. Al aumentar el contenido de cromo en los aceros, se aumenta la resistencia a la oxidación, siendo esta la mejor manera de lograrlo, ya que este elemento se oxida preferentemente y forma una capa de óxido de cromo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  protectora, la cual es adherente, continua y compacta, aunque estas capas de óxidos de cromo protectores puede llegar a desprenderse en servicio cuando son sometidas a ciclos de calentamiento y enfriamiento alternados por encima de  $600^\circ\text{C}$ , lo que limita su temperatura máxima de servicio, debido a las tensiones térmicas que surgen por la diferencia en el coeficiente de dilatación térmica que tiene el acero (sustrato) y la capa de óxido protector (óxido de cromo) [9,10]. La mayoría de los sistemas que trabajan a alta temperatura, se utilizan en condiciones de ciclo térmico, donde la cinética de la oxidación isotérmica y cíclica son muy diferentes debido al agrietamiento de la capa de óxido o incluso al rompimiento y separación de estas capas del sustrato durante la oxidación cíclica. La determinación del comportamiento de oxidación de una aleación, en condiciones de ciclo térmico proporciona una descripción mucho más representativa de la resistencia de dicha aleación a la degradación a alta temperatura en condiciones reales en servicio. De acuerdo con ello, la oxidación cíclica es uno de los procedimientos de prueba más importantes y frecuentemente utilizados [11,12].

El proceso de rociado térmico por arco eléctrico es bastante utilizado en la aplicación de metales y aleaciones para la protección contra la oxidación,

corrosión y el desgaste, debido a su bajo costo y a que posee una tasa de deposición alta [13-15]. El rociado térmico es una técnica de gran importancia en la protección de piezas y estructuras, aumentando la vida útil de estos componentes. Algunos de los principales problemas que se presentan en la aplicación de recubrimientos por rociado térmico son la porosidad generada y la presencia de micro y macro grietas producidas por la heterogeneidad en los materiales de alimentación o por el rápido enfriamiento del depósito cuando llega al sustrato. Sin embargo, cuando todas estas variables son controladas adecuadamente es posible obtener recubrimientos mediante rociado térmico de buena calidad con baja porosidad [15-17].

Esta técnica de rociado térmico, utiliza un arco voltaico para calentar y fundir dos electrodos consumibles de alambre, los cuales son alimentados simultáneamente para encontrarse en un punto y formar el arco eléctrico, fundiendo y pulverizando las puntas de los alambres. Un gas, usualmente aire comprimido, es dirigido a través de la zona del arco, atomizando el metal fundido y proyectando las partículas sobre el sustrato previamente preparado. Las partículas fundidas que impactan en el sustrato solidifican rápidamente para formar el recubrimiento [18].

## 1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El consumo de energía eléctrica en el mundo se ha incrementado notablemente en las últimas décadas y su tendencia en el futuro es seguir aumentando, lo que implica un mayor consumo de combustible y un mejor aprovechamiento de los mismos, lo cual requiere de un mejor rendimiento de los procesos de generación de energía eléctrica. En el desarrollo de nuevas plantas de generación de energía, se tiene como objetivo fundamental, aumentar la eficiencia térmica de los procesos de conversión; esto puede traer tanto beneficios económicos como sociales, debido a que al aumentar la eficiencia se reduce el consumo de combustible y se bajan las emisiones de gases contaminantes tales como el  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , y el  $\text{NO}_x$  [19]. Los principales factores que afectan la eficiencia térmica en las centrales de generación de energía son la temperatura y en un menor grado la presión de vapor en la entrada de la turbina. Para aumentar las temperaturas de operación y la presión, se requiere que los materiales tengan una buena resistencia a la fluencia en caliente y a la oxidación a temperaturas cercanas a los 650 °C. La mejora en estos parámetros permitirá incrementar la eficiencia térmica de las plantas de generación de energía y de esta forma, reducir las emisiones de  $\text{CO}_2$  entre 15% - 20 %. [20, 21].

Los aceros al carbono de baja aleación no son muy buenos frente a la oxidación cíclica a alta temperatura, ya que estos forman capas de óxidos que se desprenden y se acelera el proceso corrosivo, por esta razón es muy importante recubrirlos para incrementar la resistencia a la oxidación en condiciones críticas de temperatura. La utilización de estos materiales con recubrimientos protectores permitirá trabajar a temperaturas de 600°C y 650° C en las plantas térmicas, por lo tanto la eficiencia térmica del proceso de generación de energía se verá incrementada. Debido al bajo desempeño de los aceros al carbono cuando se exponen a estas temperaturas, en los últimos años se han realizado gran cantidad

de estudios con el propósito de desarrollar recubrimientos que permitan reducir los problemas ocasionados por la oxidación, y de esta forma poder aumentar las temperaturas de operación de las centrales térmicas sin que los materiales pierdan tanto su integridad estructural como sus propiedades mecánicas. El Cr y el Ni son elementos que tienen una muy buena afinidad por el oxígeno y permiten la formación de capas de óxido protectoras a elevadas temperaturas.



## **2. MARCO TEÓRICO**

La degradación de los materiales en operación, bajo condiciones severas de trabajo, es el resultado de una alta velocidad de corrosión a elevada temperatura, que depende de factores como el ambiente en el que trabaja, tipo de material empleado en el proceso de fabricación y la temperatura de la superficie metálica que depende del diseño específico. La mayoría de los componentes que operan a alta temperatura, requieren trabajar por períodos prolongados de tiempo en ambientes severos y bajo esfuerzos. El diseño de tales componentes se ha basado principalmente en los requerimientos mecánicos, sin embargo, es claro que el mecanismo primordial limitante de su vida operativa es la oxidación y/o corrosión, en donde los componentes metálicos se encuentran expuestos al efecto de esfuerzos, la temperatura y sustancias corrosivas, que en muchos casos, imponen unas condiciones muy nocivas para los materiales [22, 23]. Una de las formas de disminuir la oxidación y/o corrosión es la utilización de las capas superficiales, que permiten prolongar la vida útil de las piezas de máquinas y equipos. Las condiciones de operación a alta temperatura provocan en muchas ocasiones la falla de los materiales y acto seguido su salida de servicio. Las fallas en los materiales que han sufrido una degradación metálica por oxidación y/o corrosión de alguno de sus componentes suponen altos costos de mantenimiento, debido a paradas no programadas, dando como resultado sensibles disminuciones de la productividad; además la corrosión de las superficies de transferencia de calor en sistemas de combustión, es el mayor obstáculo para incrementar la eficiencia térmica del quemado de los combustibles, debido a que el ataque corrosivo de la aleación, causa la disminución de la transferencia de calor por el carácter aislante del depósito.

La tecnología de los recubrimientos está recibiendo una creciente atención como soluciones a los problemas superficiales de la ingeniería que implican desgaste, corrosión a alta temperatura y acuosa, regulación térmica y degradación. La

ingeniería actual está en una situación de constante desafío, debido a la diversidad de opciones con relación al empleo de materiales y la competitividad industrial, lo que conlleva a una compleja situación, donde se deben unir características de desempeño a factores de costo y proceso, en la elección de los materiales más adecuados en una aplicación específica. Además, los materiales tradicionales, están sufriendo alteraciones, mientras los nuevos materiales, como los polímeros y compuestos, se están adecuando al uso, compitiendo con los demás. La utilización de revestimientos sobre componentes o productos metálicos, conocida como ingeniería de superficie, viene creciendo drásticamente debido principalmente, a los altos costos de los materiales avanzados y a los crecientes requerimientos de ciclo de vida de los sistemas de alto desempeño. Teniendo en cuenta la variedad de tipos de revestimientos y la complejidad de los factores ambientales, puede usarse un material económicamente apropiado como sustrato y aplicar un revestimiento adecuado para protegerlo del ambiente exterior, donde se empleará el referido material. Esta lógica ha llevado al rápido desarrollo de la tecnología de revestimientos para uso como parte integrante del proyecto en diversas aplicaciones de ingeniería [16, 18, 24].

Enfocados en este problema, varios investigadores se han dado a la tarea de encontrar recubrimientos que proporcionen protección a los materiales que se encuentran expuestos a estas condiciones, centrándose en técnicas de proyección térmica, buscando mejorar dicha protección en cada una de las variaciones de sus técnicas, ya sea proyección térmica por llama, plasma, arco eléctrico o HVOF (High Velocity Oxygen Fuel). Las investigaciones referentes a este campo son extensas y recientes, encontrándose publicaciones relevantes desde el año 2000 hasta el año en curso [24].

## 2.1 PRINCIPIOS DE CORROSIÓN

La corrosión es el resultado destructivo por una reacción química o electroquímica entre un metal o aleación y su medio ambiente, en donde los átomos metálicos pasan a compuestos químicos o minerales, como óxidos, hidróxidos, sulfatos, carbonatos o silicatos, ya que la corrosión es la tendencia que tienen los metales a volver al estado combinado, que es el estado en que se encuentran en la naturaleza, siendo este estado el más estable en términos termodinámicos. En la industria la mayor parte de la instalación productiva está constituida de metales, por lo tanto se requiere que los materiales metálicos sean estables en la atmósfera de trabajo y que duren en uso varios años, ya que los estos se degradan con el tiempo de muy diversas formas y dejan de ser funcionales, perdiendo sus propiedades mecánicas, físicas y químicas [3, 5, 10]. La corrosión de los metales es inevitable y poseen diferentes tendencias a corroerse, por lo cual, unos serán más resistentes que otros a reaccionar frente a un mismo medio agresivo. Casi todos los materiales de ingeniería son reactivos químicamente, así cualquier material de ingeniería puede disolverse rápidamente y totalmente en algunos ambientes. Algunos metales generan una barrera superficial entre el metal reactivo y el ambiente que evita que estos materiales intrínsecamente reactivos se disuelvan. Así, predecir y asegurar el buen funcionamiento de estas capas superficiales es muy importante ya que proporcionan la protección del material [16, 18,].

La corrosión a elevadas temperaturas, puede ser un proceso puramente químico, los restantes procesos de corrosión son siempre de naturaleza electroquímica, en donde se forma una pila, con una corriente eléctrica que circula entre determinadas zonas de la superficie del metal, conocidas con el nombre de ánodos y cátodos, y a través de una solución llamada electrolito capaz de conducir dicha corriente, en donde el funcionamiento de estas pilas da lugar a la corrosión de las zonas anódicas [25].

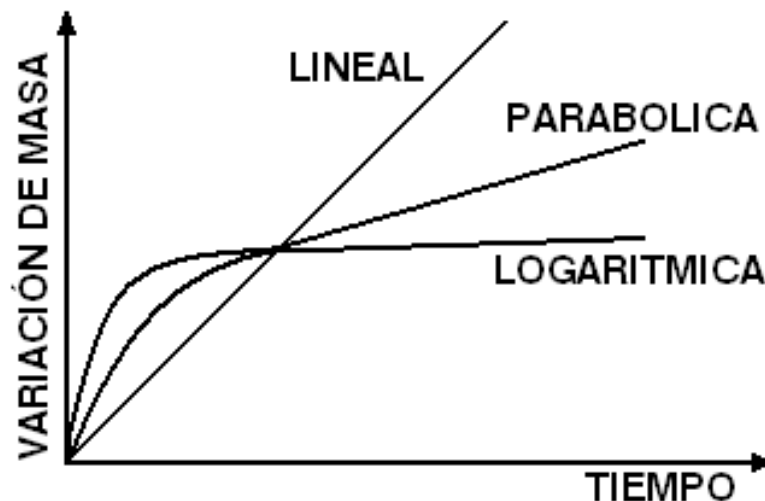
## 2.2 CORROSIÓN A ALTAS TEMPERATURAS

Los procesos de oxidación a temperaturas elevadas en aire o en gases con una significativa presión de oxígeno, representan cerca del 90% de todos los procesos de degradación por gases a altas temperaturas. Dichos procesos de oxidación a elevadas temperaturas se desarrollan por medio de un proceso de subidas y bajadas alternas de la temperatura, o en otros casos donde la temperatura se mantiene constante a lo largo de todo el experimento. Para el primer caso de oxidación cíclica, se suponen condiciones más drásticas al combinar procesos de oxidación con esfuerzos mecánicos adicionales que se concentran en la capa de óxido y en su intercara con el material metálico. Mientras que el segundo caso supone condiciones isotermas estables a lo largo de todo el experimento.

Cuando un metal opera a alta temperatura, salvo algunos casos, no es posible la existencia de una película líquida conductora sobre su superficie (electrolito), en estas condiciones la reacción de oxidación tiene lugar a través de un mecanismo diferente al electroquímico, consistente en una reacción química directa, entre el metal y un gas agresivo que normalmente es oxígeno, obteniéndose como resultado de esta reacción la formación de óxidos. Los principales procesos de corrosión a alta temperatura son la oxidación, carburación, sulfidización, nitruración y corrosión por sales fundidas. En los problemas de corrosión, la actividad del oxígeno es suficiente para que se produzca la oxidación, en donde un ambiente fuertemente oxidante involucra altas actividades de oxígeno, y en ambientes reductores bajas actividades de oxígeno, siendo estas controladas por las relaciones entre  $\text{CO}/\text{CO}_2$  o  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  en el medio agresivo, en donde los medios reductores son más agresivos que los medios oxidantes, ya que la generación de la capa de óxido protector es más lenta [23-26].

La velocidad de reacción y la ecuación correspondiente para la oxidación de un metal son función de varios factores como temperatura, presión de oxígeno, tiempo de reacción, preparación superficial y tratamientos que haya tenido el metal. Aunque las ecuaciones solas no son suficientes para la interpretación de los mecanismos de oxidación, estas ecuaciones pueden ser usadas para clasificar el comportamiento frente a la oxidación del metal. Las ecuaciones de velocidad de oxidación comúnmente encontradas pueden clasificarse como logarítmica, parabólica, lineal y paralineal. A continuación en la figura 1, se observan los procesos de oxidación más comunes [24-26].

**Figura 1.** Procesos de oxidación más comunes [24]



### 2.2.1 Oxidación cíclica

Cuando un metal es expuesto a un gas oxidante a temperaturas elevadas, la corrosión puede ocurrir por la reacción directa con el gas sin la presencia de un electrolito líquido. Este tipo de corrosión se identifica como oxidación a alta temperatura. La velocidad de oxidación se incrementa gradualmente con la temperatura, la película superficial aumenta como un resultado de la reacción

entre el óxido y el gas, o también por la reacción entre el óxido y el metal, consecuencia del transporte de aniones o cationes a través del óxido formado, el cual tiene un comportamiento propio de un electrolito sólido. En el caso de óxidos con baja porosidad, el transporte iónico a través de él es el factor principal que define la velocidad de oxidación. En la mayoría de los casos, el crecimiento de la película de óxido ocurre a una velocidad alta; si la capa de óxido formada es sólida, no porosa y cubre la totalidad del sustrato, la velocidad de oxidación decrecerá considerablemente cuando el espesor alcance unos cuantos miles de Angstroms. El anterior comportamiento es propio de los recubrimientos ricos en cromo y/o níquel, y sus propiedades como es bien sabido, dependerán de la técnica de la deposición. Por su lado, los óxidos de hierro formados comúnmente en los aceros de caldera oxidados a altas temperaturas ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), no poseen ninguna de dichas características, siendo muy porosos, con poca adherencia y continuidad, convirtiéndose así en uno de los principales problemas de degradación en materiales que operan bajo condiciones tan agrestes como lo es la alta temperatura [26,27].

Además del ambiente hostil generado por las altas temperaturas a las cuales se someten los aceros de caldera, se suma la necesidad de utilizarlos en condiciones de ciclos térmicos, jugando un papel crucial la oxidación isotérmica y sus propiedades cinéticas y cíclicas, debido a la gran diferencia que existe entre el sustrato y la capa de óxido generada, ocasionando porosidades, agrietamientos e incluso separaciones entre estas capas y el sustrato. El periodo de enfriamiento, se convierte en el principal factor de daños en las capas protectoras; con el constante cambio cíclico de temperatura, la diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre la capa de óxido y el sustrato, genera una tensión térmica, la cual somete a altas tensiones a la capa de óxido, llevándola a su agrietamiento y posterior desprendimiento. Lógicamente, al perder la capa de óxido superficial en el transcurso de un ciclo térmico, el sustrato queda totalmente expuesto al ambiente oxidante y se ve

obligado a generar una nueva capa de óxido, el cual contará cada vez con menos elementos de aleación, y en consecuencia una capa de menos capacidad protectora [28, 29].

A causa de las severas condiciones de operación de los aceros de caldera, aun para los aceros de caldera enriquecidos en Cr y/o Ni, la generación de la capa de óxido ocurre a una velocidad alta, así como su posterior desprendimiento, por lo que es muy importante analizar estos procesos, a fin de alargar la vida del material y mejorar la confiabilidad en la tarea que desarrolla. Por otro lado, es bien sabido que la mejor manera de aumentar la resistencia contra la oxidación a alta temperatura en los aceros consiste en la aleación con cromo, debido a que este elemento se oxida selectivamente con el fin de formar una capa protectora de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , la cual es adherente, continua y compacta [30].

### **2.3 ROCIADO TÉRMICO**

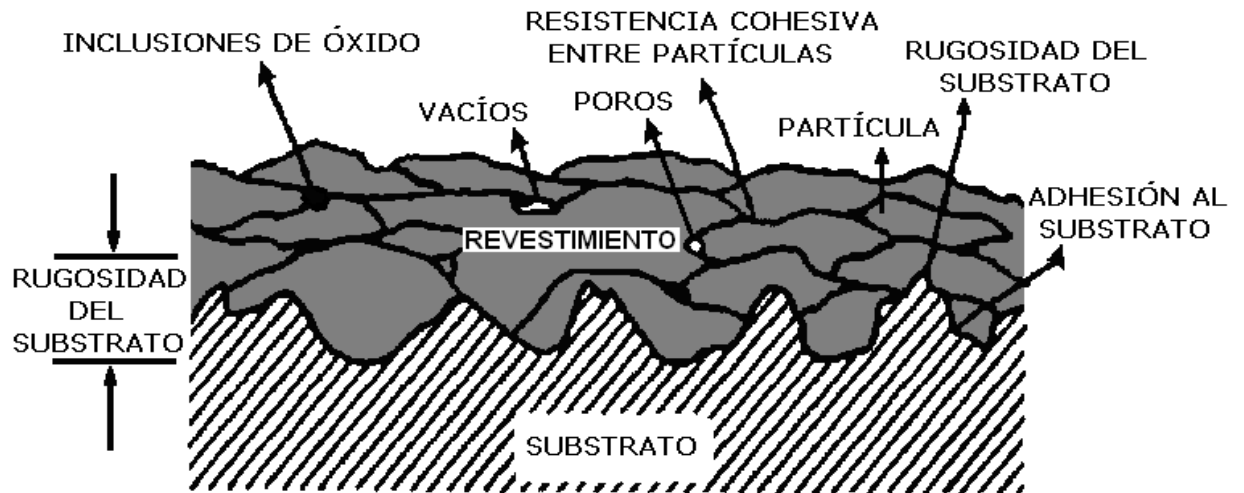
El rociado térmico es un proceso para añadir a un material capas del mismo material o de materiales diferentes, para la creación de recubrimientos superficiales que soporten las exigencias puntuales. Este tratamiento superficial no afecta el metal base sobre el cual se deposita. La combinación resultante puede tener mejores propiedades físicas, químicas o costos más económicos que los de un metal o aleación uniforme. Hoy en día, los progresos del rociado térmico tienen una gran aceptación en la industria, tanto en la fabricación de piezas como en el mantenimiento, en donde el campo de aplicación se extiende y amplía cada vez más debido al desarrollo de nuevas aleaciones y procesos. La variedad de productos y capas que se pueden obtener por rociado térmico son virtualmente ilimitadas. Las capas pueden ser metálicas, cerámicas, poliméricas o de cualquier combinación deseada para dar un amplio rango de características físicas. La

tecnología de aplicación de revestimientos por el proceso de rociado térmico viene siendo objeto de mucho trabajo de investigación y desarrollo, principalmente en las tres últimas décadas, lo que ha permitido una comprensión más amplia de los mecanismos involucrados en la formación del revestimiento y la influencia de los diversos parámetros del proceso, como para alcanzar mejoras en las propiedades del revestimiento, la eficiencia de deposición y la adhesión al sustrato [24, 31, 32].

En términos muy simples, el recubrimiento rociado térmicamente comprende el calentamiento del material, en forma de polvo o de alambre, hasta obtener una forma fundida o semi-fundida. Este material se transporta mediante una corriente de gas o de aire comprimido para su depósito, creando una estructura en la superficie en un determinado sustrato, dándole características apropiadas al uso que se le va a dar. Este proceso es de naturaleza sinérgica, ya que, las diversas variables operacionales y componentes usados, producen un efecto mayor cuando actúan juntos, que cuando son considerados individualmente. En todos estos procesos se emplea una fuente generadora de calor y un material de aporte que se alimenta en forma de alambre o de polvo. Con la ayuda de esta fuente de calor, el material de aporte que se alimenta, se funde y se proyecta sobre la superficie previamente preparada, en donde estas partículas chocan con la superficie del sustrato, aplanándose y formando finas partículas lenticulares que se solidifican, conformándose y adhiriéndose a las irregularidades de la superficie y entre sí, formando una estructura laminar. En los procesos de rociado térmico ocurren dos etapas distintas: (1) Atomización y (2) deposición. En la atomización tiene lugar la formación de gotitas del material líquido fundido y en la deposición se presentan dos momentos distintos: (2.1) donde la gotita está viajando e interactúa con el gas de atomización y (2.2) donde las gotitas impactan e interactúan con el sustrato. La figura 2, ilustra esquemáticamente, la sección transversal de un revestimiento rociado térmicamente [24, 31].



**Figura 2.** Sección transversal típica de un revestimiento rociado, mostrando la estructura laminar de óxidos e inclusiones [24].



La unión entre el depósito rociado térmicamente y el sustrato puede ser mecánica, metalúrgica, química, física o una combinación de estas formas. La adhesión es influenciada por una serie de factores, tales como el material del revestimiento, estado del sustrato, grado de rugosidad de la superficie, limpieza, temperatura de la superficie antes, durante y después de la aspersión y velocidad de impacto de las partículas. Las variaciones básicas del proceso de rociado térmico ocurren en los materiales utilizados para la aspersión, en el método de calentamiento y en el método de propulsión de los materiales hacia el sustrato. Diversos metales, cerámicas, compuestos intermetálicos, algunos polímeros y ciertos vidrios pueden ser depositados por uno o más de los procesos de rociado térmico. La utilización de los diferentes procesos de rociado térmico no compiten entre sí, sino que se complementan, gracias a sus características específicas e individuales [31].

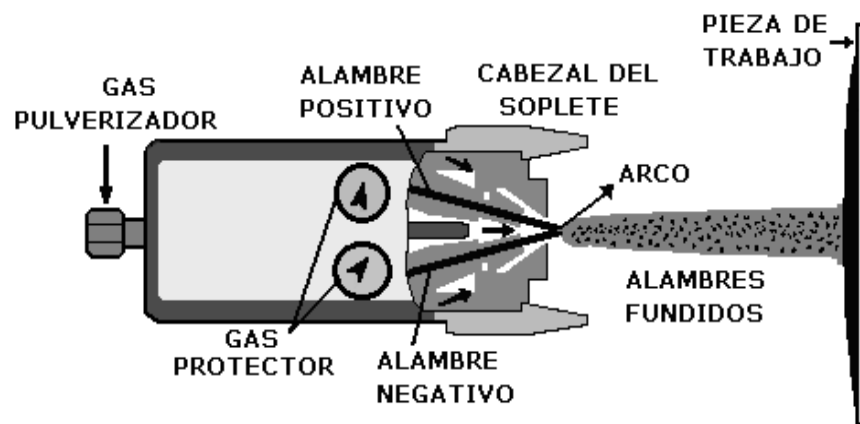
### **2.3.1 Rociado térmico por arco eléctrico**

El proceso de rociado térmico por arco eléctrico, utiliza un arco voltaico para el calentamiento y la fusión de dos electrodos consumibles de alambre, cargados eléctricamente con cargas opuestas (un alambre es positivo “ánodo”, el otro negativo “cátodo”), que se encuentran inicialmente aislados uno del otro, siendo alimentados conjuntamente y avanzan automáticamente para encontrarse en un punto, en una niebla de gas atomizante, donde una diferencia de potencial entre 18 y 40 Voltios, es aplicada a través de los alambres, iniciando un arco eléctrico controlado en su intersección, que funde y pulveriza las puntas de los alambres que funcionan como electrodos. Un gas, usualmente aire comprimido, es dirigido a través de la zona del arco, atomizando el metal fundido y proyectando las partículas sobre el sustrato previamente preparado. Las partículas fundidas que impactan en el sustrato solidifican rápidamente para formar una capa. Este proceso es de gran rendimiento, pero sólo se pueden aplicar materiales eléctricamente conductores. Las durezas del recubrimiento alcanzadas por esta técnica son altas, proporcionando así un mejoramiento en las propiedades mecánicas superficiales de las piezas [19, 24, 32].

Este proceso de rociado térmico por arco es un “proceso frío” (concerniente al material del sustrato que se está revistiendo). Como la temperatura del sustrato es baja, se evita que durante el proceso haya daños por cambios metalúrgicos y distorsión del material del sustrato. Para aplicaciones especiales, se puede usar nitrógeno o argón como gas pulverizador, para evitar en gran parte la oxidación del revestimiento. La energía eléctrica aplicada en este proceso está entre 5KW y 25 KW y los diámetros de alambre aplicados están entre 1,2 mm y 5 mm. Este proceso es utilizado para recubrir grandes superficies y para la protección contra la corrosión, entre otros usos. La porosidad es el mayor inconveniente para el uso del rociado térmico por arco, ya que los revestimientos tienen una porosidad

moderada o alta, que está entre el 0.2% y 15 %. Estos poros, aunque no son grandes, tienen una naturaleza de interconexión, por lo cual puede acelerar la falla por corrosión del revestimiento debido al mecanismo de superficie, ya que tiene un área de contacto más grande. Un esquema del proceso por arco eléctrico es presentado en la figura 3.

**Figura 3.** Esquema del proceso por arco eléctrico [24].



Las antorchas de estos equipos tienen mecanismos de alimentación de los alambres con velocidades controladas, además cuentan con válvulas solenoides en las pistolas para controlar la alimentación de los alambres y alimentar con aire comprimido y energía eléctrica, cuando se inicia el proceso y suprimir el aire comprimido y la energía eléctrica al terminar el proceso. El proceso es de simple funcionamiento y se puede utilizar de manera manual o automática. Es posible rociar una amplia gama de metales, aleaciones y compuestos de matriz metálica en alambre. Además, una limitada gama de capas de cermet (carburo de tungsteno u otros materiales duros) también se puede rociar en forma de alambre como matriz metálica, donde la fase de cerámica dura, en forma de fino polvo, se ensambla en una envoltura tubular de metal. Las puntas de contacto son dimensionadas para diámetros específicos de alambre [24, 32, 33].

Durante la fusión de los alambres metálicos, estos pueden ser supercalentados hasta un punto donde puede ocurrir alguna volatilización, especialmente con aluminio y zinc. Una combinación de altas velocidades 100 m/s y altas temperaturas de las partículas producen, después del impacto de las partículas con el sustrato, una interacción metalúrgica, con zonas de difusión, formando pequeñas zonas “soldadas”, permitiendo la formación de un revestimiento con buena resistencia adhesiva y cohesiva, con bajos niveles de porosidad, pero con altos contenidos de óxidos. La resistencia adhesiva de este proceso está entre 10 MPa y 40 MPa, pudiendo llegar a 70 MPa, para algunos materiales. Un efecto negativo de la alta temperatura de las partículas atomizadas, es la tendencia de las aleaciones a cambiar la composición, debido a la oxidación selectiva, la vaporización o la ocurrencia simultánea de estos dos fenómenos. Estos efectos son bastantes complejos, pero se puede solucionar, seleccionando una buena aleación en el alambre [31, 34].

El rociado térmico por arco eléctrico tiene una alta velocidad de aspersión, comparado con otros procesos de rociado térmico, pudiendo alcanzar velocidades de deposición de hasta 60 Kg/h para algunas aleaciones. Por otro lado, los parámetros que afectan la velocidad de aplicación son: la fuente de energía de corriente directa y la velocidad de alimentación del alambre, que se puede utilizar para la energía disponible. Este proceso es altamente eficiente, ya que toda la energía eléctrica en la antorcha es usada para fundir el metal. En general, los depósitos por arco tienden a ser un poco más gruesos que los de la mejor pistola a gas y, debido a la alta temperatura del proceso, hay una cierta soldadura incipiente en la cara de trabajo, obteniéndose una alta adherencia. Además el calentamiento del sustrato es menor que en los otros procesos de aspersión por llama. En la tabla 1, se presentan algunas características y propiedades de los diferentes procesos de rociado térmico [34, 35].

**Tabla 1.** Características de procesos de rociado térmico [24]

	<b>Velocidad de la partícula (m/s)</b>	<b>Adherencia (MPa)</b>	<b>Contenido de óxidos en metales (%)</b>	<b>Porosidad (%)</b>	<b>Velocidad de la deposición (kg/h)</b>	<b>Espesor típico de depósito (mm)</b>
Llama- Polvo	40-80	10-20	10-15	10-15	1-10	0.2-10
Llama-Hilo	70-50	15-30	5-10	5-10	5-20	0.2-10
HVOF	400-1000	>70	1-2	1-2	1-5	0.2-2
Detonación	600-800	>70	1-2	1-2	1-5	0.1-1
Arco	100-200	25-40	10-20	5-10	6-60	0.2-10
Plasma	100-300	25-70	1-3	5-10	1-5	0.2-2

El rociado térmico por arco tiene el índice más alto de deposición entre los diferentes procesos de rociado térmico y se puede utilizar para rociar grandes áreas y una gran cantidad de componentes de la cadena productiva o en operaciones repetitivas. Los usos típicos de este proceso incluyen:

- Rociado con zinc y aluminio de grandes estructuras como puentes, calderas e instalaciones en zonas costeras para dar protección contra la corrosión.
- Recuperación de los componentes de ingeniería tales como cojinetes y ejes con aleaciones de acero y bronce.
- El rociado térmico de las cubiertas del componente electrónico con cobre, cinc y aluminio proporcionan un blindaje contra la interferencia electromagnética en capas conductoras.

## 2.4 RECUBRIMIENTO (ALEACIONES DE CROMO/NÍQUEL)

El material que se utilizó para recubrir el acero ASTM A53 grado B por medio de rociado térmico por arco eléctrico fue alambre de acero inoxidable tipo 420 SS, el cual es utilizado en aplicaciones que requieren una buena combinación de resistencia a la corrosión y de resistencia al desgaste. Este tipo de aceros son refundidos al vacío para lograr uniformidad en su micro estructura y niveles de micro limpieza requeridos para aplicaciones críticas y acabado de pulido a espejo. Por su composición química estos aceros son particularmente usados en aplicaciones médicas, electrónicas, procesamiento de alimentos y recubrimientos protectores contra la corrosión y el desgaste. En el campo de la corrosión atmosférica o acuosa, ambientes marinos y oxidación a alta temperatura presentan buen comportamiento al contener grandes porcentajes de cromo, el cual se oxida preferentemente, generando capas de óxido continuas, poco porosas y con buenos coeficientes de dilatación térmica, lo que los convierte en buenos candidatos para prolongar la vida útil de materiales sometidos a ambientes corrosivos/agresivos [34-36]. A continuación en la tabla 2 se especifican las propiedades y composición del acero inoxidable tipo 420 SS:

**Tabla 2.** Características acero 420 SS

Módulo de Elasticidad	207 [GPa]
Densidad	7.86 [ $g/cm^3$ ]
Conductividad Térmica	0.0595 [ $cal/cm * s * ^\circ C$ ]
Coeficiente de dilatación Térmica	(0-320°C) $10.8 \times 10^{-6}$ [ $mm/mm * ^\circ C$ ]
Composición química (%)	C (0.38), Mn (0.45), Si (0.60), Cr (13.60), V (0.30), S (<0.003)

### **3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL, RESULTADOS Y ANÁLISIS**

Para llevar a cabo el proceso de oxidación cíclica del acero ASTM A53 grado B recubierto con una aleación de Cr-Ni, se tuvieron en cuenta todas las variables del proceso, incluyendo el tamaño de las muestras, las condiciones de deposición del recubrimiento y el tiempo de exposición al ambiente oxidante. Para garantizar homogeneidad en el proceso cíclico, fue de vital importancia construir un mecanismo el cual garantizara regularidad en su funcionamiento, para de esta manera reducir las variables que afectan el proceso de oxidación.

Para construir el mecanismo de oxidación cíclica, se tuvieron en cuenta todos los factores importantes para realizar el diseño, características geométricas, control de variables, selección de materiales y finalmente el ensamblaje del mecanismo; con el fin de simular el ambiente en el cual se encuentran sometidos este tipo de aceros (temperatura y tiempo de exposición). El mecanismo a construir debía cumplir con ciertos requerimientos, para lo cual se automatizó electro-neumáticamente un horno de convección, garantizando así dicho ambiente.

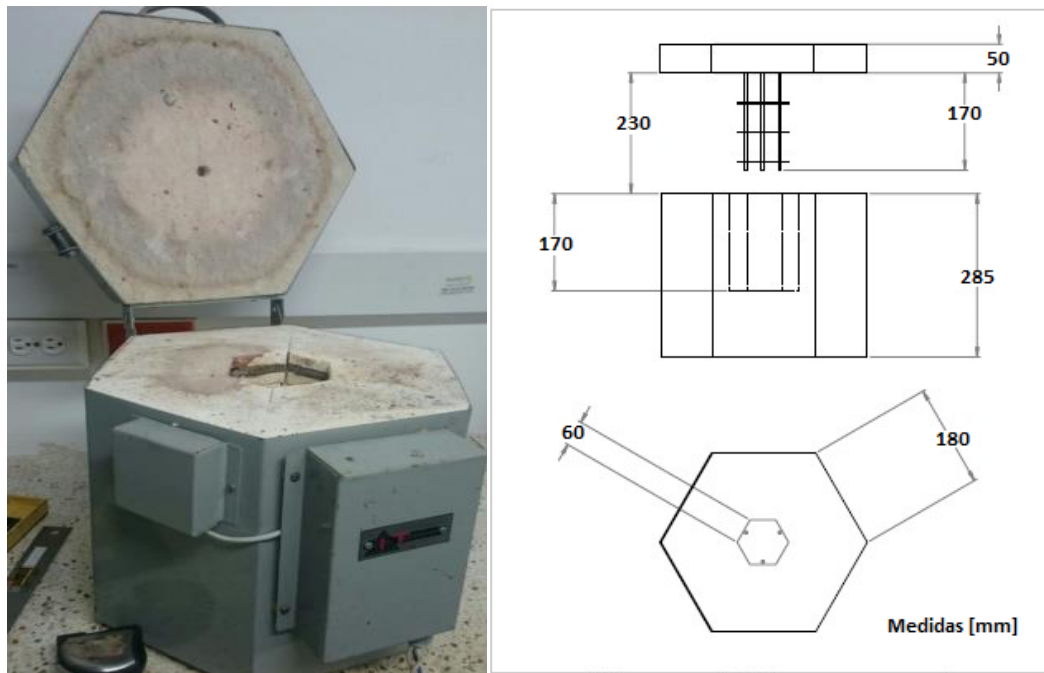
#### **3.1 SISTEMA DE OXIDACIÓN CÍCLICA**

Debido a que las pruebas de oxidación cíclica pueden regirse por diversos protocolos con diferentes tiempos de exposición, para este caso las probetas de estudio estuvieron expuestas a ciclos de oxidación (calentamiento/enfriamiento), estando 50 minutos dentro del horno a la temperatura establecida y 10 minutos fuera de este, conformando así un ciclo completo (1 hora).

La idea principal consistió en construir un dispositivo que realizara el proceso automáticamente, para esto se hizo necesaria una estructura que soportara el horno y al mismo tiempo sirviera para darle estabilidad. La estructura fue hecha en

acero AISI 304 en ángulos en “L” de 2” con un espesor de 3/16”, debido a que este acero es capaz de soportar el peso del horno y además permite un maquinado relativamente fácil, es decir, permite realizar la fijación del cilindro, el cual es el encargado de levantar la tapa del horno, realizando así los ciclos de oxidación. La figura 4 muestra una imagen del horno antes de ser configurado para realizar los ciclos automáticos, y a su vez enseña las medidas dimensionales del mismo.

**Figura 4.** Horno eléctrico seleccionado para la prueba de oxidación cíclica



A. Geometría del horno

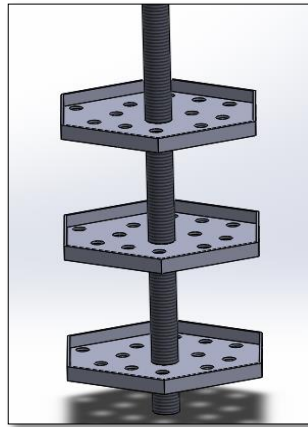
B. Plano de explosión horno

Las dimensiones geométricas de la canastilla fue parte vital para el desarrollo del proyecto, ya que se buscaba modificar lo menos posible el horno y sus dimensiones. El espacio central de calentamiento del horno es un prisma hexagonal, por tal motivo la canastilla también debía contar con esta forma, además de poseer la capacidad suficiente para albergar las 36 probetas que se sometieron a los ensayos de oxidación cíclica para cada temperatura. En la imagen 5 se observa el diseño preliminar de la canastilla porta muestras. Por su

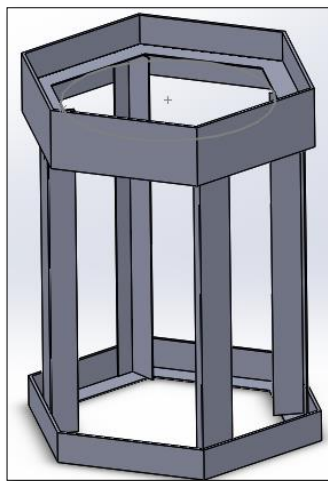


lado, la figura 6 enseña la vista previa del diseño de la base soporte para horno y el mecanismo cíclico, comparada con una imagen real de la base construida. El diseño de cada una de sus partes mecánicas, así como su simulación, fue realizada con el software de diseño CAD SOLID WORKS, obteniendo así dimensiones geométricas adecuadas para los esfuerzos a los cuales se sometió el mecanismo de oxidación cíclica.

**Figura 5.** Diseño preliminar canastilla porta-muestras



**Figura 6.** Base para el mecanismo de oxidación cíclica



**A.** Diseño tridimensional de la base

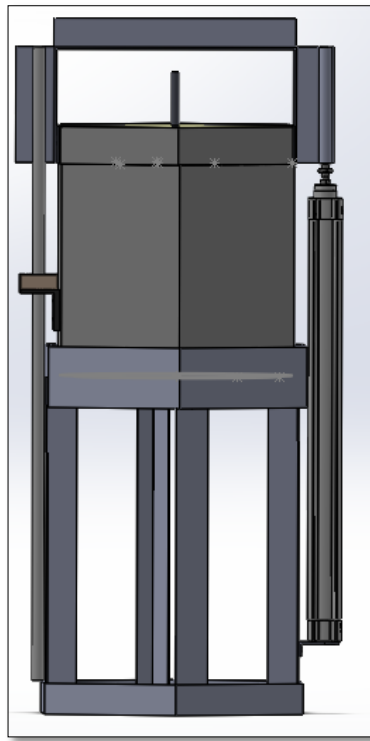


**B.** Base real del horno

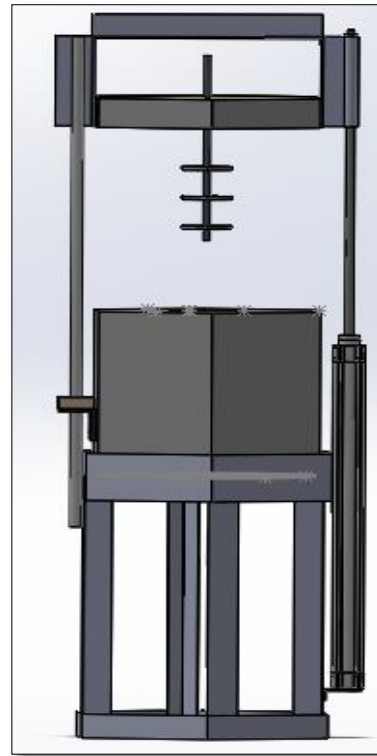
### **3.1.1 Sistema mecánico**

Es esta la etapa final del ensamble, aquella donde el cilindro se dejó bien anclado a la base del horno y además, se garantizó que el cilindro y la tapa estuvieran unidos por la parte superior, mediante la sujeción firme de la tapa al vástago por medio de un soporte metálico robusto. Esto, para que cuando se generara el movimiento de extensión y retracción del brazo del cilindro, la tapa realizara el movimiento de igual forma y al mismo tiempo. Con lo anterior, se logró la entrada de la canastilla al agujero del horno para la correcta realización de la prueba, debido al movimiento lineal de dos direcciones que se obtuvo. Para garantizar que la canastilla ingresara sin contratiempos en el orificio, se aseguró el desplazamiento firme de la tapa, lo cual se logró mediante un riel y un buje ubicados a 180° del cilindro que sirven de guía para el movimiento lineal. En resumen, el montaje mecánico de la estructura de soporte se realizó teniendo la base del horno como punto central, en donde se ubicó el cilindro por medio de un soporte en la parte inferior de este y en la parte superior una abrazadera que evitó movimientos no deseados en el cuerpo del cilindro. Posteriormente, se realizó el montaje de la tapa al vástago utilizando un soporte hecho de un ángulo en L y el montaje de la canastilla a la tapa gracias al eje mencionado. Adicionalmente, en la base del horno se ubicó el paro de emergencia del equipo, otorgando fácil acceso en caso extremo de emergencia, así como también la válvula solenoide, para reducir la distancia de separación de las mangueras con el cilindro y evitar fugas de aire o pérdidas de presión. La figura 7 muestra el proceso de movimiento cíclico generado por el mecanismo, en donde la figura 7A muestra al cilindro retraído, correspondiente a los 50 minutos con las probetas sometidas a la temperatura seleccionada; y en la figura 7B se enseña al cilindro extendido, correspondiente a los 10 minutos con las probetas fuera del horno.

**Figura 7.** Sistema mecánico de oxidación cíclica



A. Mecanismo con el cilindro retraído



B. Mecanismo con el cilindro extendido

### 3.1.2 Control de las variables en el sistema

Para realizar las pruebas de oxidación cíclica se requiere básicamente de un horno que genere la temperatura deseada, la cual deberá permanecer constante durante la prueba, sin embargo, para garantizar un proceso cíclico, las probetas analizadas requieren cambios periódicos de temperatura durante el transcurso de los ensayos, lo que conlleva a que las muestras de estudio permanezcan dentro del horno un periodo establecido (calentamiento) y un periodo fuera de este (enfriamiento). Considerando que el tiempo y la temperatura son los factores de control principales, se recurrió a un diseño de control neumático, gracias a su economía, velocidad y confiabilidad.

### 3.1.3 Método de automatización

La automatización brinda ciertas ventajas y beneficios de orden económico, y tecnológico, pudiéndose resaltar las siguientes: se asegura una mejora en la calidad de la persona encargada de realizar los ensayos de oxidación cíclica y en el desarrollo del proceso, se obtiene una reducción de costos, puesto que se racionaliza el trabajo, se reduce el tiempo y dinero dedicado al mantenimiento, además, aumenta la seguridad de las instalaciones y la protección hacia los investigadores. El proceso de automatización consta de un cilindro que empuja la canastilla con las probetas a la superficie en un determinado tiempo, para esto se utiliza un cilindro, el cual ejercerá una fuerza mayor a 25 N, ya que el peso aproximado que se requiere levantar es de 2,5 kg, equivalente al peso de la tapa del horno, las probetas y las canasta porta-probetas. Para el accionamiento del cilindro se utilizó un compresor, encargado de alimentar el sistema neumático.

Para la construcción y puesta en marcha del sistema neumático se utilizaron los siguientes elementos:

- **Canastilla:** la canastilla cumple la función de soportar las probetas que ingresan al horno de oxidación cíclica, que debido a las altas temperaturas a las que será expuesta junto con las probetas, fue recubierta con cemento refractario, prolongando así el número de ciclos de trabajo. El material utilizado para su construcción fue acero inoxidable AISI 304.
- **Cilindro neumático:** cilindro neumático con un diámetro de 40 mm y una carrera de 500 mm, con rango de operación entre los 14 psi y los 130 psi.
- **Compresor:** compresor CRAFTSMAN que alcanza 125 psi de presión máxima, con 1 HP de potencia y 3 Galones de almacenamiento. Características apropiadas que cumplen con los requerimientos exigidos por el cilindro neumático. La fuente de alimentación del compresor es de 110 V y su ciclo de trabajo consta de 40 minutos de funcionamiento continuo por 30 minutos de reposo.

- **Válvula solenoide 5x2:** esta válvula se seleccionó debido a que la automatización del mecanismo diseñado se realizó de forma electro-neumática, es decir, se llevó a cabo una combinación de sistemas eléctricos con sistemas neumáticos, lo cual es posible gracias a la válvula solenoide que interconecta los dos circuitos al recibir una señal o un pulso eléctrico que indica a la válvula por cuál de los dos conductos de salida debe permitir el paso del aire. En resumen, lo que se requería era activar el movimiento del cilindro en una dirección u otra según lo requiera el proceso (calentamiento/enfriamiento).
- **Relevador:** el relé o relevador es un elemento electromecánico que se utilizó para abrir o cerrar los circuitos eléctricos, funcionando como interruptor de la válvula solenoide y se comportó como un amplificador eléctrico cuando fue necesario. Para la automatización del sistema, se escogieron dos relevadores de 11 pines con su respectiva base, los cuales estuvieron interconectados de modo que el contador de ciclos obtuvo el conteo de repeticiones deseado; mientras que por su lado el temporizador asimétrico enviaba las señales de apertura o cierre de conductos a la válvula solenoide según fuera el caso.
- **Temporizador asimétrico:** se utilizó un temporizador asimétrico, el cual permitió realizar las funciones de dos temporizadores comunes, lo anterior se debió a que se necesitaba establecer un tiempo con las probetas al interior del horno y otro tiempo fuera. El temporizador seleccionado posee dos perillas que controlan el tiempo para etapa mencionada (calentamiento/enfriamiento) y cada una de las perillas cuenta con un rango de ajuste entre 1 y 60 minutos, rango de ajuste ideal para el estudio.
- **Contador:** es el encargado de llevar a cabo un conteo exacto de los ciclos, además de permitir la programación del mismo y establecer la cantidad de repeticiones que el dispositivo debe realizar según lo deseado para la prueba. Este contador es seleccionado por la gran cantidad de ciclos posibles a programar gracias a que cuenta con 6 dígitos en su panel de

control, lo anterior, elimina la posibilidad de programar una prueba con pocos ciclos, lo que sería una limitante al momento de realizar estudios más prolongados.

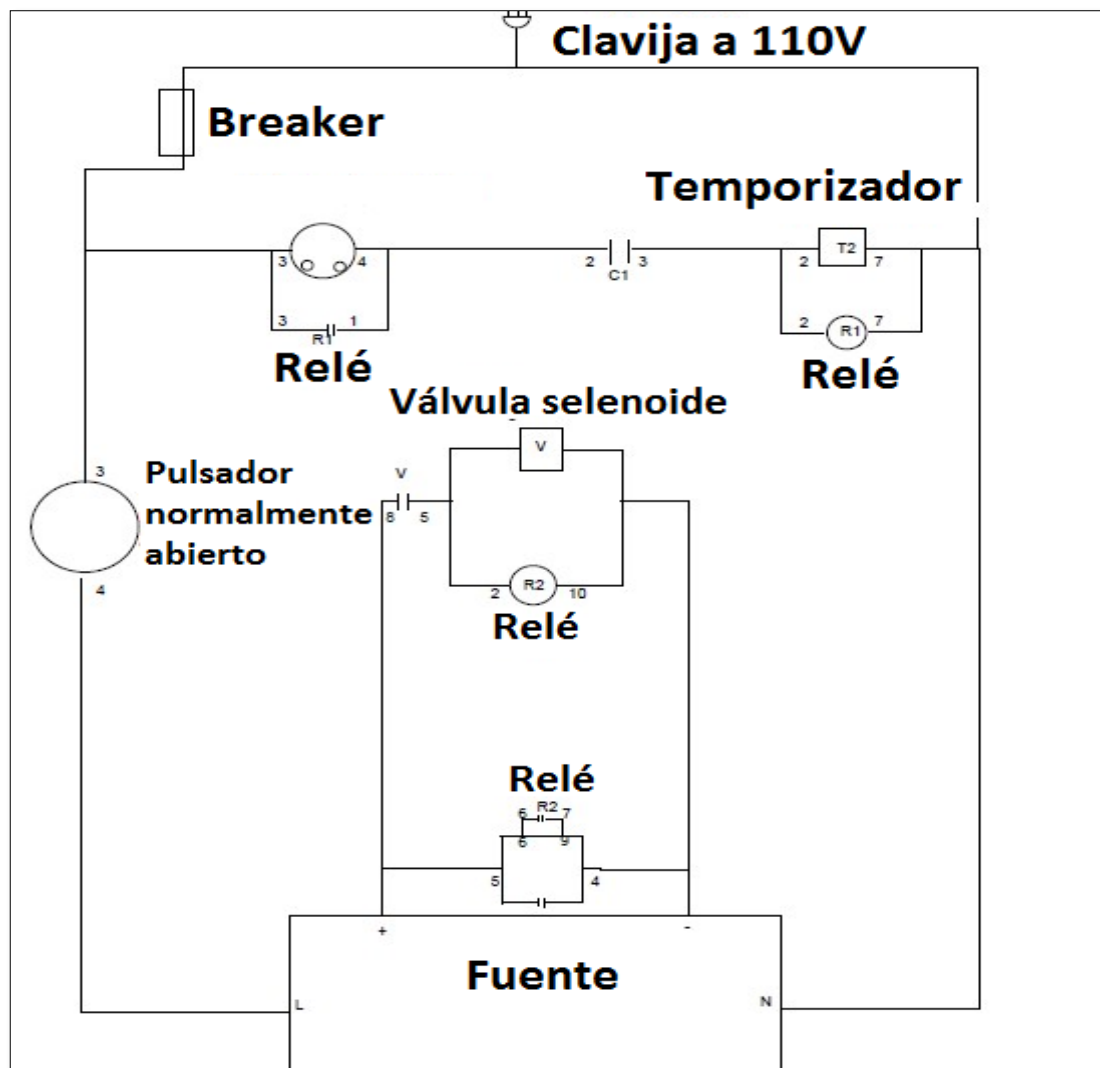
- **Fuente de alimentación:** la fuente que se seleccionó, es una fuente de alimentación a 24 V marca EBCHQ y energiza los dos elementos principales del sistema eléctrico (temporizador asimétrico y contador) a 24 V, una tensión relativamente baja, la cual protege al usuario de un choque eléctrico fuerte en caso de emergencia. Pero la principal característica de la fuente es recibir un voltaje de 110 V o 220 V, tensiones que normalmente las brinda un toma corriente común y transformarlo en 24 V. Lo anterior, facilita el uso de los componentes del circuito ya que no se debe realizar ninguna instalación o modificación eléctrica adicional.
- **Breaker:** el disyuntor eléctrico, conocido coloquialmente como “*breaker*” o taco, es un elemento de seguridad que protege los elementos del circuito de una sobrecarga, logrando extender la vida útil de estos al no permitir que se voltajes elevados dañen los elementos.
- **Borneras:** un borne es una parte metálica dentro del circuito, donde se produce una conexión eléctrica. Un punto en común o nodo, para unir los componentes que lo requieran, a través de los terminales que se encuentran ubicados en la bornera. Facilitó la distribución del cableado en el cofre, mejorando la organización. Además, en caso de mantenimiento del cableado del circuito se puede reconocer fácilmente que elementos deben estar conectados y en que puerto de entrada y salida.
- **Pulsador de contacto normalmente abierto:** este elemento fue utilizado para enviar una señal o pulso eléctrico al circuito al momento de ser activado, en términos generales, el pulsador es un punto de unión en donde las partes conectadas a él se encuentran separadas y solamente se unen al presionar el elemento, por consiguiente, se cierra el circuito accionando los componentes utilizados en la automatización del mecanismo, dando inicio al movimiento de la parte mecánica.

- **Selector de dos posiciones:** el selector es un elemento que se acciona manualmente y su principio de funcionamiento es el mismo que el del pulsador normalmente abierto. La única diferencia, es que el selector cierra el circuito eléctrico por tiempo indeterminado y para abrirlo nuevamente también debe hacerse de forma manual, dando de este modo una señal de continuidad al sistema para que inicie el proceso para el que está destinado o lo termine según sea el caso. Mientras que el pulsador normalmente abierto cierra el circuito hasta que el proceso termine y para reiniciarlo se debe oprimir nuevamente el botón. En el mecanismo construido, el selector activa el contador de ciclos y lo mantiene activo durante toda la prueba de oxidación cíclica [37].

#### **3.1.4 Sistema eléctrico**

Para el correcto diseño del sistema eléctrico fue necesario utilizar la herramienta virtual *FLUIDSIM* de la autoría de la empresa *FESTO*. En ella, se elaboró el circuito eléctrico, en donde se utilizaron los elementos que se consideraron apropiados para realizar dicha labor. Al finalizar el montaje del circuito, se procedió a realizar una simulación del funcionamiento del mismo, verificando que los elementos escogidos son aptos para la tarea encomendada.

**Figura 8.** Plano del circuito eléctrico mecanismo de oxidación cíclica [37]



En la simulación, se observó el movimiento repetitivo del cilindro, tal como se deseaba, al dar la orden de inicio a los componentes eléctricos. Posteriormente, partiendo de la simulación, se realizó la instalación y montaje del sistema neumático, siguiendo el plano eléctrico mostrado en la figura 6.

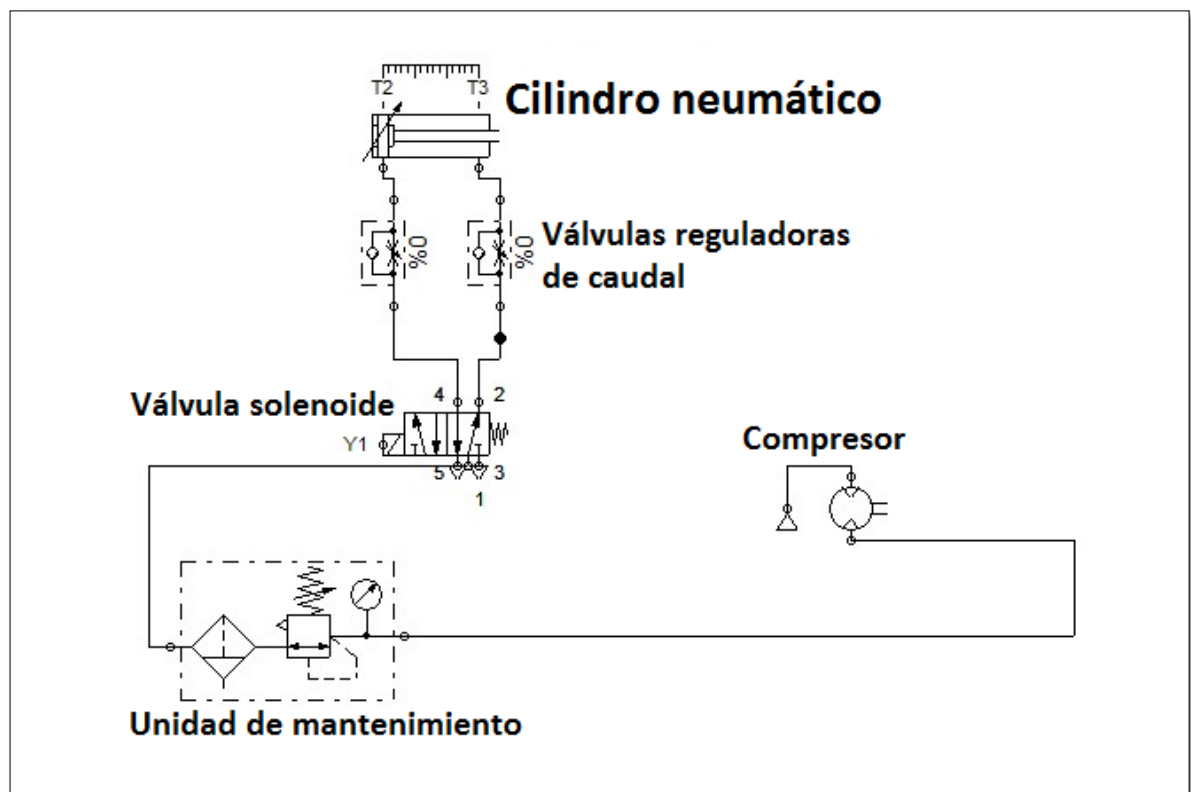
### 3.1.5 Sistema neumático

De igual manera que en el sistema eléctrico, para el sistema neumático también realizó una simulación en *FLUIDSIM*, con el cual se encontraron bases sólidas al



momento de instalar los elementos neumáticos. Luego de ubicar y conectar el compresor, se situó la unidad de mantenimiento, la cual filtró, reguló y lubricó el aire, garantizando un flujo constante a través de los conductos con la presión deseada. El plano neumático con los elementos del sistema es detallado en la figura 7.

**Figura 9.** Plano del sistema neumático mecanismo de oxidación cíclica [37]



Luego de considerar todos los aspectos y variables importantes para la construcción del mecanismo de oxidación cíclica, y después de realizar 200 ciclos de ensayos previos, buscando encontrar cualquier daño o contratiempo, el resultado final se puede apreciar en la figura 9. También es importante aclarar que a causa de las altas temperaturas y constantes cambios de valores, natural del movimiento cíclico, el cemento refractario encargado de recubrir y aislar las

canastillas porta-muestras, fue reemplazado cada 500 ciclos, garantizando así que el material de ellas entrara en contacto con las muestras de estudio.

**Figura 10.** Mecanismo de oxidación cíclica



### 3.2 MUESTRAS DE ESTUDIO

Se fabricaron probetas de acero ASTM A53 grado B, de dimensiones (10 cm x 7 cm x 5 cm), normalmente usado en calderas, la figura 11 enseña el grupo de probetas usadas en el estudio. Este tipo de aceros tienen especificación o

designación estándar para tubos de acero de alta presión, fabricados con acero al carbono de calidad estructural. Son utilizados para la conducción de fluidos a grandes presiones como agua, gas, vapor, petróleo, aire y fluidos no corrosivos [36]. En la tabla 2 se detalla la composición química del acero.

**Figura 11.** Probetas de estudio



**Tabla 3.** Composición química principal de los aceros ASTM A53 grado B

<b>C</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Cr</b>	<b>Mo</b>	<b>V</b>
0.3	1.2	0.05	0.045	0.4	0.4	0.4	0.15	0.08

Luego de maquinar las probetas, estas fueron sometidas a un proceso de lijado con papel esmeril N° 80, 200, 320 y 400, con el fin de obtener una superficie uniforme para los ensayos de oxidación cíclica; además, para alcanzar una buena adherencia del recubrimiento aplicado por rociado térmico por arco, la cual se logró gracias a un buen perfil de anclaje, proporcionado por la rugosidad de la superficie.

### 3.3 DEPOSICIÓN DEL RECUBRIMIENTO

A la mitad de las probetas, se les depositó un recubrimiento de Cromo-Níquel por rociado térmico por arco eléctrico, este proceso se llevó a cabo bajo las condiciones indicadas en la tabla 3.

**Tabla 4.** Condiciones de deposición del recubrimiento por rociado térmico

Presión	55 psi
Distancia	15-20 cm
Material del alambre	Acero inoxidable tipo 420 SS
Diámetro del alambre	1.6 mm
Caudal	3.5 $\text{kg/h}$
Corriente	100 A

Posterior a la deposición del recubrimiento, se realizaron ensayos de oxidación cíclica a 500 °C, 600 °C y 750° C por medio de un horno de convección automatizado previamente.

### 3.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS PROBETAS DE ESTUDIO

La caracterización de las muestras de estudio fue llevada a cabo durante todo el proceso de oxidación cíclica, generando un monitoreo de los cambios presentados en las probetas en las siguientes etapas: antes de ser ingresadas al horno y luego

de 5, 10, 25, 50, 100, 150, 200 y 500 ciclos de oxidación, aplicando dichos ciclos para ambos grupos de muestras (con y sin recubrimiento), realizando extracciones de las muestras en cada uno de los ciclos previamente definidos, como se indica a continuación:

- En los primeros 7 ciclos seleccionados para las caracterizaciones (5, 10, 25, 50, 100, 150, 200) se realizaron extracciones de 2 probetas, de las cuales una fue analizada por medio de SEM y la otra por medio de DRX, pero ambas fueron pesadas para analizar su varianza de masa.
- En el último ciclo seleccionado para caracterizar (500), se realizaron extracciones de las restante 4 probetas, de las cuales una fue analizada por medio de SEM y la otra por medio de DRX, pero las 4 fueron pesadas para analizar su varianza de masa.

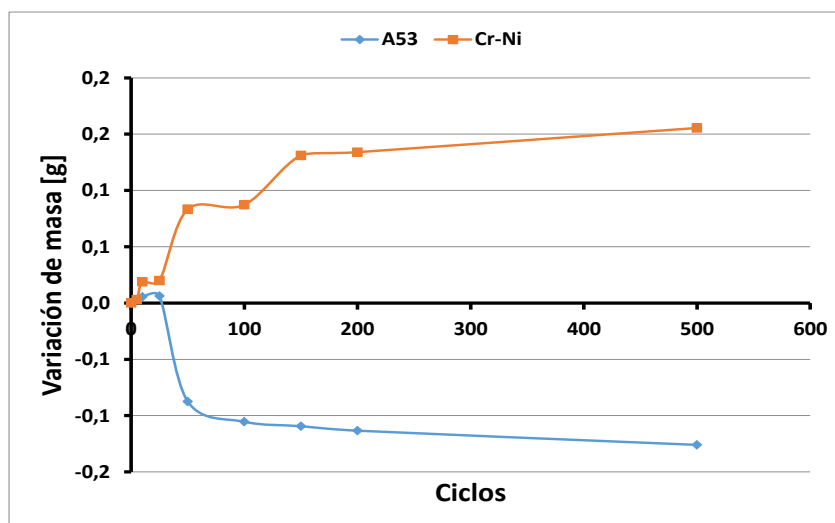
### **3.4.1 Varianza de masa**

Se realizaron mediciones a las masas de las probetas con una balanza analítica de  $10^{-5}$  g de precisión; logrando cuantificar la ganancia o pérdida de masa de las muestras sometidas a los ciclos de oxidación, atribuyendo dichos cambios a la generación o desprendimiento de óxidos.

En la figura 12, se aprecia la variación de masa en los dos tipos de muestras para una temperatura de 500 °C durante 500 ciclos; allí se observa que después de 30 ciclos las muestras sin recubrimiento presentaron una disminución en su masa, debido a la facilidad con la que se desprende la cascarilla de óxido (óxidos de hierro) formada en su superficie, desprendimiento ocasionado por los esfuerzos compresivos que se generan por los diferentes coeficientes de expansión térmica [9-11]. Cabe agregar que después de 5 ciclos, comienzan a aparecer espinelas de óxidos de hierro, generando una capa que aísla un poco el substrato del ambiente

oxidante, pero después de 10 ciclos se generan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , que son óxidos poco adherentes, los cuales se desprenden en las etapas de enfriamiento de los ciclos. Por otro lado, las muestras recubiertas reportan una ganancia constante de su masa, presentando un mayor aumento en los primeros 150 ciclos, para finalmente estabilizarse, lo cual indica que los óxidos de cromo y níquel son más protectores y se estabilizan a menor velocidad que los óxidos de hierro generados en las muestras sin recubrir; ya que los óxidos de cromo y níquel no se desprenden con facilidad, evitando pérdidas considerables de masa.

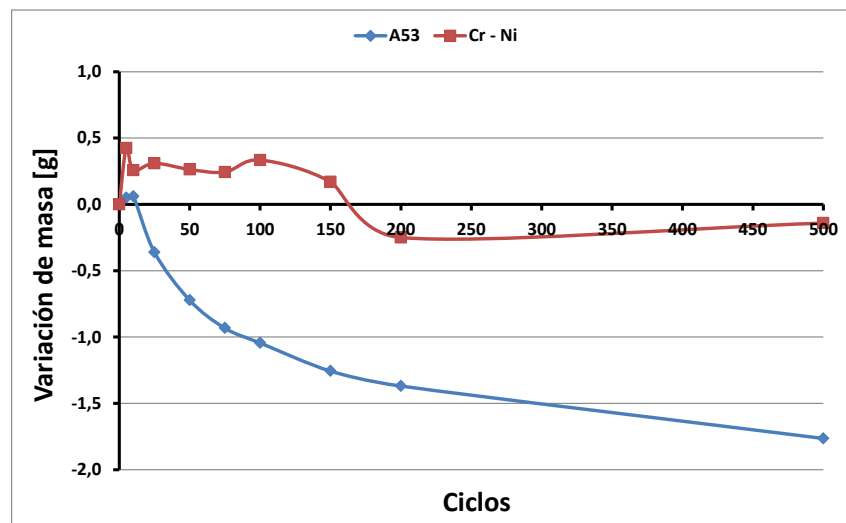
**Figura 12.** Variación de masa muestras de estudio con ciclos de oxidación a 500° C



A 600 °C el comportamiento en la variación de masa de ambos tipos de muestras de estudio es similar para los primeros 5 ciclos, reportando ganancias en sus masas (ver figura 13). Las probetas sin recubrimiento muestran después de 10 ciclos, una clara disminución en su masa, comportamiento que se prolonga constantemente alcanzando su valor mínimo a 500 ciclos. El anterior fenómeno es similar al observado a 500 °C, con la diferencia que a 600 °C la pérdida de masa inició en un número de ciclos más temprano y su desarrollo fue más rápido. Para las muestras recubiertas sometidas a oxidación cíclica a 600 °C, la disminución de

masa es menos drástica, iniciando luego de 5 ciclos y recuperándose rápidamente, alcanzando un comportamiento casi constante en la variación de su masa (0.25 g en promedio) hasta 150 ciclos; momento en el cual inició una clara pérdida de masa la cual se prolongó hasta los 200 ciclos, para por último encontrar un comportamiento estable, ya que se genera una capa de óxido de cromo y níquel que es compacta y está adherida al sustrato.

**Figura 13.** Variación de masa muestras de estudio con ciclos de oxidación a 600° C

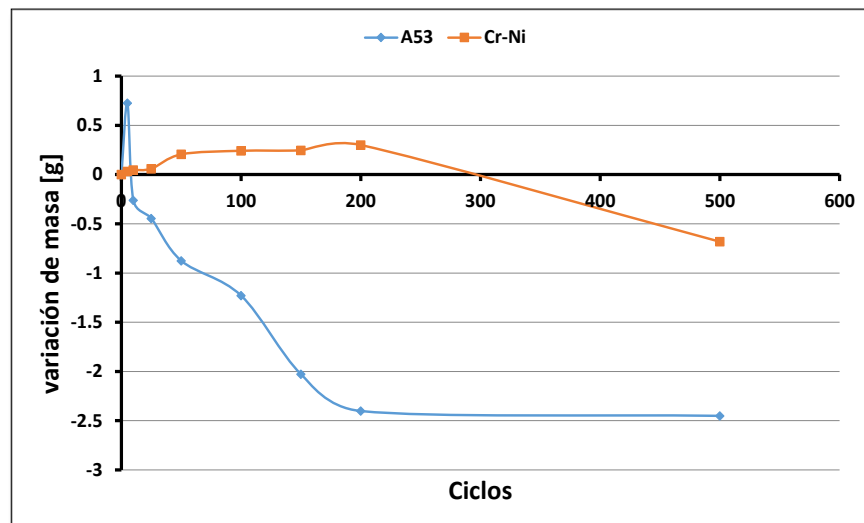


Finalmente para 750° C las muestras del acero ASTM A53 grado B sin recubrimiento, reportan la mayor cantidad de masa generada en los 5 primeros ciclos para este tipo de muestras, alrededor de 0.6 g, pero asimismo presenta también la pérdida de masa más súbita, en comparación con las otras dos temperaturas (500° C y 600° C), experimentando una pérdida de masa drástica de alrededor de 1 g, para luego seguir perdiendo masa pero a una velocidad menor, alcanzando estabilidad a los 200 ciclos, momento el cual se registró mínimo de masa (- 2.5 g). En la figura 14, también se aprecia el comportamiento de las muestras recubiertas bajo dicha temperatura (700° C), las cuales tienen un mejor comportamiento en comparación con las muestras sin recubrimiento; ganando

masa en los primeros 200 ciclos e iniciando una clara caída en sus valores de masa, caída prolongada hasta los 500 ciclos, para el cual se encontró el menor valor de masa para las muestras recubiertas durante toda la investigación (-0.7 g).

En resumen, se puede afirmar que las muestras recubiertas con la aleación de Cr-Ni por medio de rociado térmico por arco eléctrico, bajo las tres condiciones de temperatura establecidas, presentaron mejor desempeño que las muestras sin recubrimiento, a su vez, también es claro que para la temperatura de 750° C el recubrimiento tuvo su desempeño más bajo, registrando por primera vez pérdidas drásticas en su masa, ocasionadas por el desprendimiento de los óxidos de Cr-Ni, los cuales son de naturaleza protectora, y se generaron en los primeros ciclos (ver figura 14). El anterior fenómeno continuó constante hasta alcanzar los 500 ciclos, a diferencia del comportamiento encontrado a 600° C, en donde se encontró estabilidad al alcanzar pérdidas de 0.25 g en su masa.

**Figura 14.** Variación de masa muestras de estudio con ciclos de oxidación a 750° C





### 3.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido

La caracterización por medio de Microscopía electrónica de Barrido SEM (por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy) se realizó en colaboración con la Tecnoacademia Risaralda SENA, por medio del laboratorio de nanotecnología, el cual cuenta con un equipo que posee las características contenidas en la siguiente tabla:

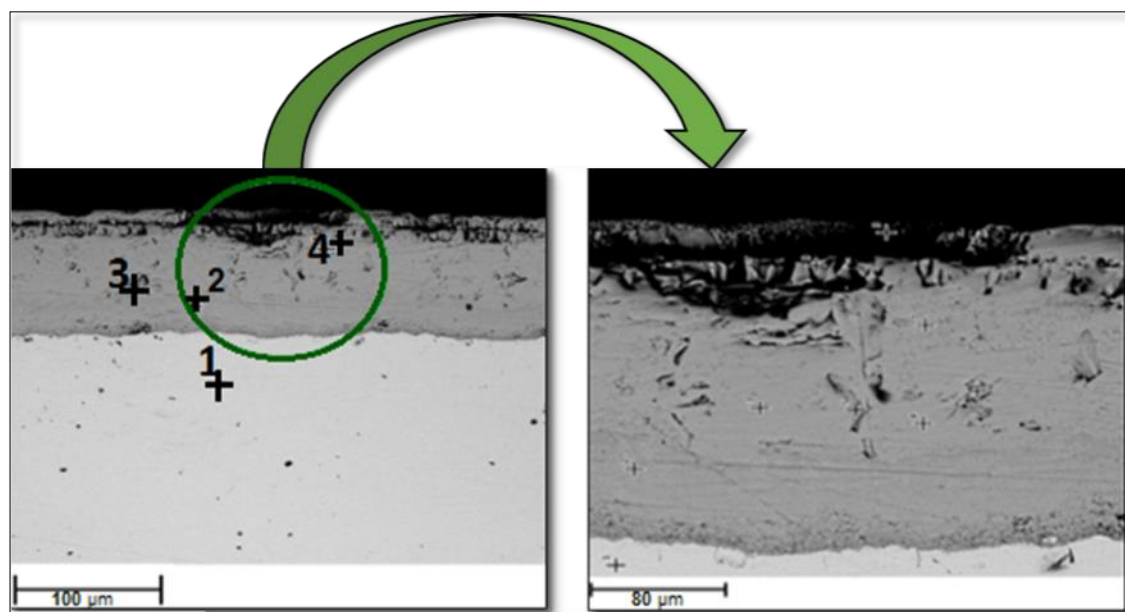
**Tabla 5.** Características Microscopio Electrónico de Barrido

Marca	Phenom
Modelo	ProX
Magnificación de luz óptica	20 – 135x
Rango de Magnificación	80 - 150.000x
Resolución	< 8 nm
Zoom Digital	Máximo 12x
Voltajes de aceleración	5 kV, 10 kV y 15 kV
Modos de vacío	Modo estándar y modo de alta resolución
Tamaño de la muestra	32 mm

En la figura 15, se aprecia la sección transversal de una muestra con 10 ciclos de oxidación, en ella, la zona oscura corresponde a la resina, los puntos 2 a 4 enseñan la capa de óxido formada, la cual es de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  y presenta buena adherencia al substrato, aunque su topografía muestra altas

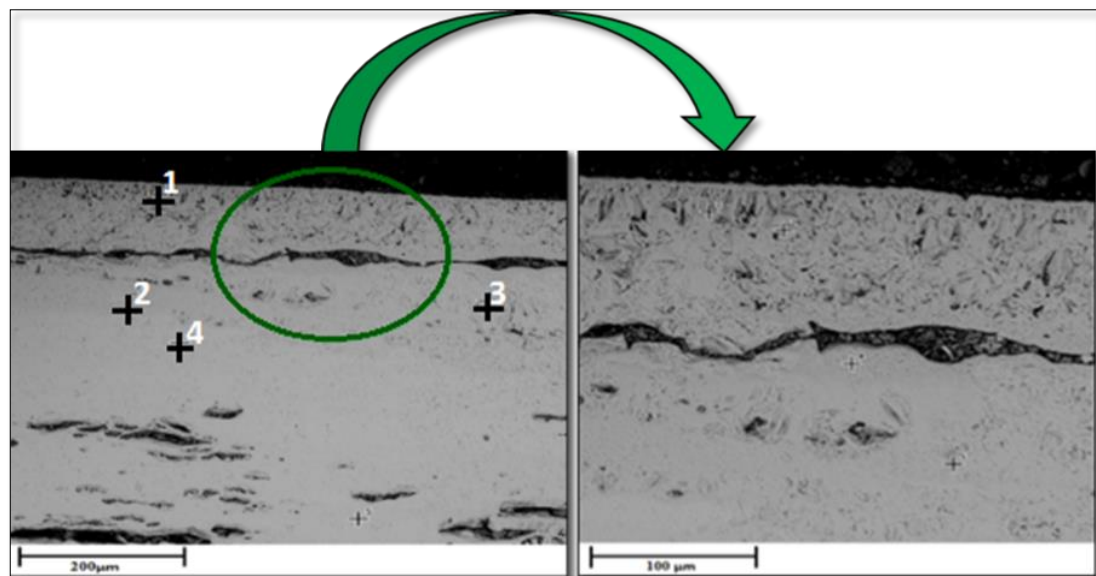
porosidades, conllevando a futuros agrietamientos. En la capa de óxido (2 a 4), el análisis EDS reportó 80.4% de hierro y el restante 19.6% oxígeno. Finalmente el punto 1, correspondiente al sustrato, contiene 99.2% de hierro y solamente 0.8% de oxígeno. En esta misma imagen, a la derecha, se observa con mayor detalle el área de la película de óxido seleccionada por la circunferencia. Esta imagen corresponde a una muestra después de 10 ciclos, en ella se reafirma la buena adherencia presentada entre el sustrato y la película de óxido. Según EDS, la película de óxido contiene en promedio 82.3% de hierro y 17.7% de oxígeno, iniciando la formación de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . En donde se facilita el transporte interno del oxígeno y/o la inter-difusión con el Fe. Esto se debe a que el hierro tiene dos niveles de valencia, en donde la estructura del óxido determina el carácter fisicoquímico de la superficie [37-39]. Debido a la contracción y expansión térmica provocada por los ciclos térmicos, aquí también se detalla poca homogeneidad en la superficie de la capa de óxido provocando desprendimientos en la parte superior de la capa de óxido, reduciendo así su espesor.

**Figura 15,** Sección transversal muestra ASTM A53 después de 10 ciclos a 500° C



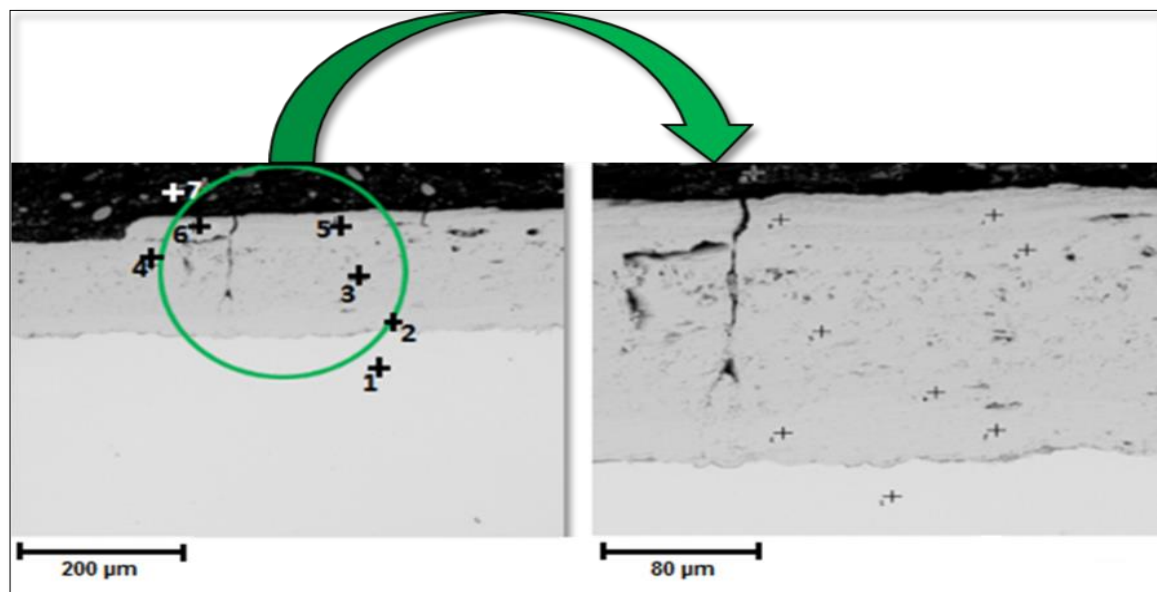
Para la misma temperatura, el incremento del espesor de la película de óxido está ligado al número de ciclos al cual se somete la muestra, a causa de ello en la figura 16, se aprecia un espesor de óxido mayor (450  $\mu\text{m}$ ) en la sección transversal de la muestra después de 50 ciclos, aunque se resalta que los óxidos después de 80  $\mu\text{m}$  aumentan la tendencia a desprenderse. A pesar de dicho incremento, también sobresale una separación entre los puntos 1 y 2, lo cual indica el inicio de desprendimiento de la parte superior del óxido, causado por la formación de grietas y la porosidad del mismo. La composición del óxido generado luego de 50 ciclos es 21.8% de oxígeno y 78.2% de hierro. En la figura del lado derecho, se aprecia con mayor detalle el área de la parte superior del óxido; en ella es claro el espaciado entre ambas capas, así como también el aumento en el tamaño de los poros y se observa el inicio del desprendimiento de la parte superior del óxido. Su composición en promedio es 22.1% de oxígeno y 77.9% de hierro, indicando así un aumento en el porcentaje de oxígeno en comparación con el óxido generado en la muestra con 10 ciclos (figura 12).

**Figura 16.** Sección transversal muestra ASTM A53 después de 50 ciclos a 500° C



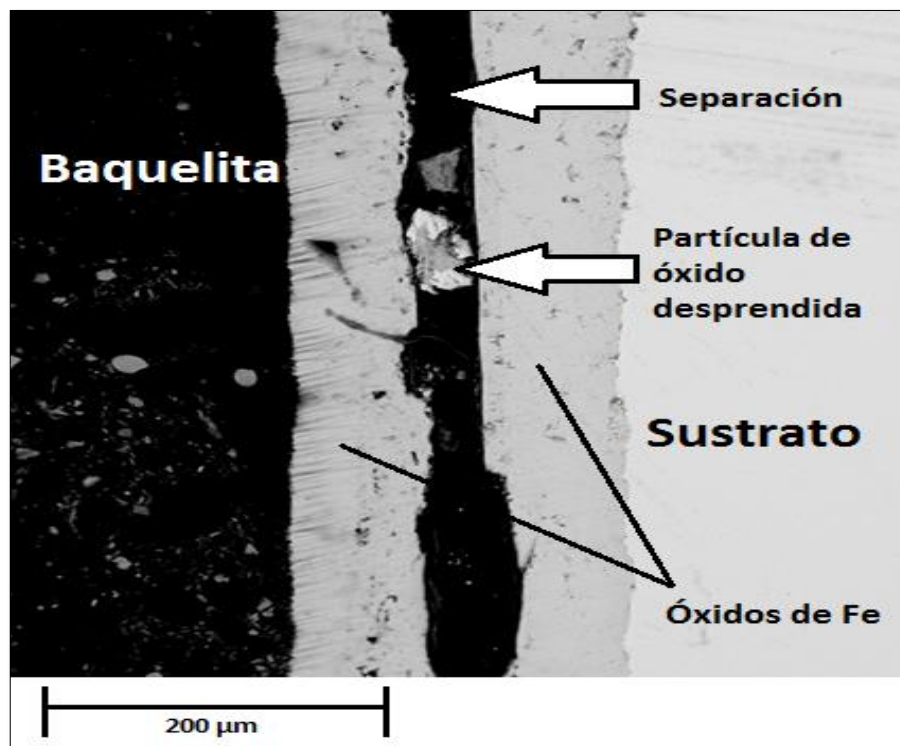
En la figura 17 se observa la sección transversal de una muestra con 150 ciclos de exposición a 600° C. El punto 7, corresponde a la resina, del punto 2 al 4 se halla la capa de óxido de hierro, la cual es de aproximadamente 200  $\mu\text{m}$ ; en ella es apreciable el agrietamiento y porosidad, defectos que darán inicio a su prendimiento, aunque cabe resaltar que se conserva buena adherencia de la capa de óxido al sustrato, ya que no hay presencia de espacios entre ellas. Según EDS el 75.9% es hierro y el restante el 24.1% es oxígeno. Finalmente el punto 1 indica el sustrato, con 98.9% de hierro y 1.1% de oxígeno. Con el aumento de los ciclos de exposición bajo 600°C, también aumentó el óxido de hierro y su posterior desprendimiento, generando mayores espacios de separación [38-41]. La generación de grietas a causa de las contracciones térmicas y las altas porosidades, contribuyen al desprendimiento de la cascarilla de óxido, lo cual conllevará a una exposición total del sustrato al ambiente corrosivo.

**Figura 17.** Sección transversal muestra ASTM A53 después de 150 ciclos a 600° C



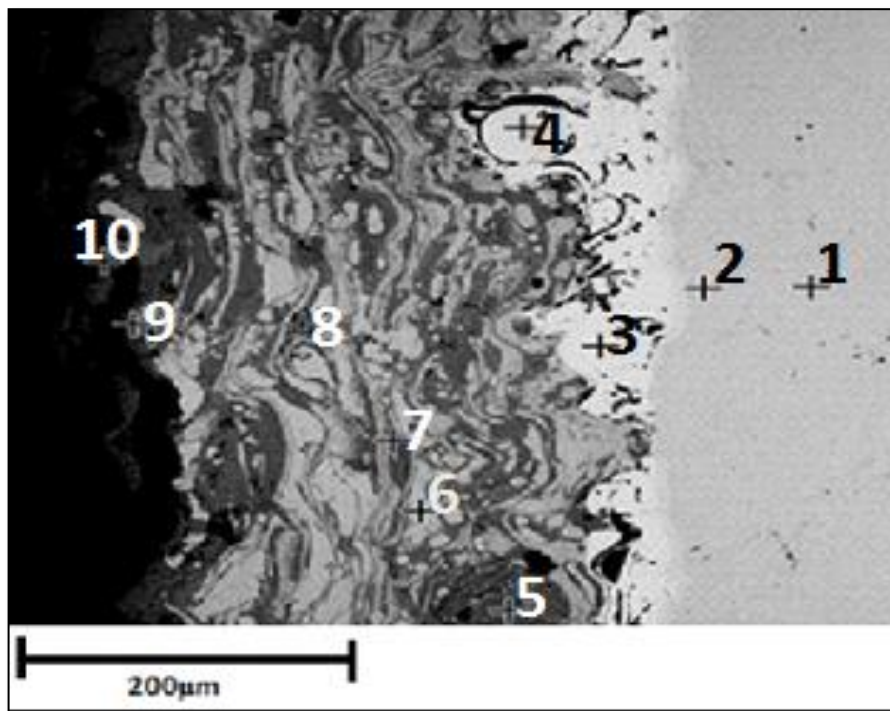
A 750° C el ambiente oxidante se hace tan severo que el proceso de generación y posterior desprendimiento de las capas de óxidos ocurren a mayor velocidad. La figura 18 muestra la sección transversal de una probeta sin recubrimiento después de 150 ciclos de oxidación a 750 °C. En ella se aprecia la capa externa de óxido ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) generada en su superficie la cual alcanza 200  $\mu\text{m}$  de espesor y según el análisis EDS contiene 17.7% de oxígeno y el restante 82.3% de hierro; también es observable que se encuentra separada a la mitad, producto de su alta porosidad y los constantes cambios térmicos, lo cual corrobora lo observado a temperaturas menores, confirmando el poco nivel de protección contra estos ambientes ofrecido por la capa de óxido de hierro generada. Es de resaltar que a media que aumenta la temperatura de exposición, también disminuyen las propiedades protectoras de la capa de óxido de hierro, lo cual se aprecia en la baja adherencia y rápido desprendimiento del óxido.

**Figura 18.** Sección transversal muestra ASTM A53 después de 150 ciclos a 750° C



La figura 19 enseña el SEM para la sección transversal de una muestra recubierta con Cr-Ni después de 10 ciclos de oxidación para una temperatura de 500 °C, en ella se observa un recubrimiento heterogéneo de alrededor de 250  $\mu\text{m}$  de espesor, con porosidades considerables. El análisis EDS entregó en los puntos 1 y 2 el sustrato, para el cual se reporta Fe 98.6 % y O 1.4%. En los puntos 3 y 4 se detalla la capa de enlace, la cual contiene 78.6% de Ni, 20.3% de Cr y 1.1% de O; en el punto 5 se ubica una partícula de cromo sin fundir con una composición de 98.7% de Cr y 1.3% de O, subsecuentemente de los puntos 6 a 9 se ubica el recubrimiento, para los cuales se reportaron, en promedio, los siguientes elementos Fe, Cr, Ni y O con porcentajes (%) 22.4, 57.2 18.4 y 2.0 respectivamente; finalmente en el punto 10 se encuentra una pequeña capa de óxido con composición Cr 68.5 %, O 21.4 % y Ni 10.1 %.

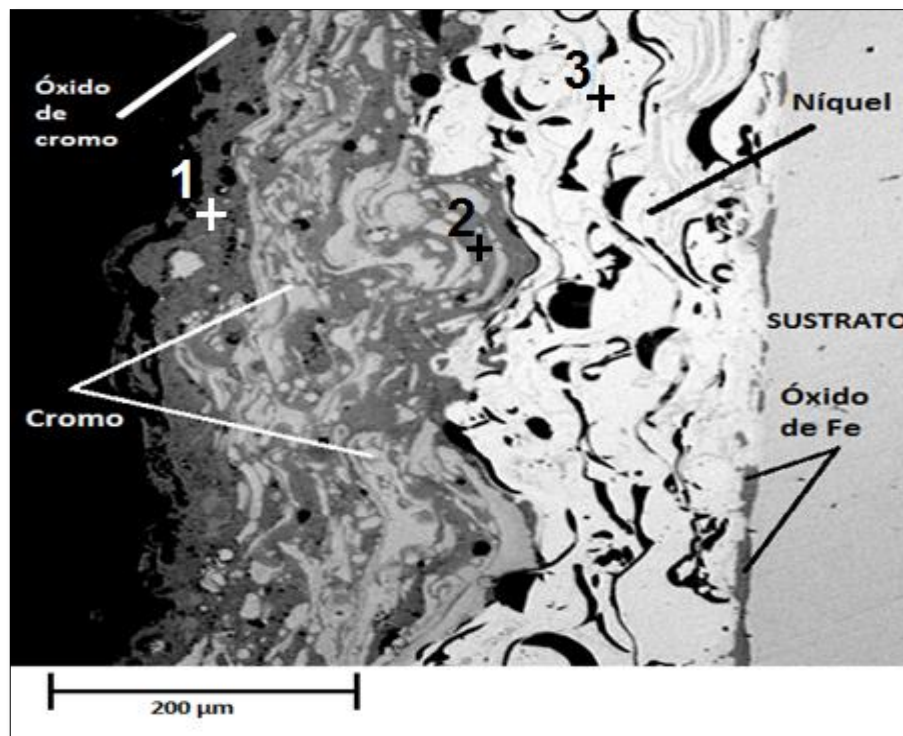
**Figura 19.** Imagen transversal muestra recubierta después de 10 ciclos de oxidación a 500° C



De esta imagen se puede inferir que continúa la buena adherencia del recubrimiento al sustrato, ya que hay continuidad en la interfase recubrimiento/sustrato, así como también el inicio de generación de óxidos de Cr-Ni en la parte exterior del recubrimiento, comportamiento usualmente reportado en la literatura [40-44].

En la figura 20 se observa la sección transversal de una probeta con recubrimiento luego de 100 ciclos de oxidación a 500 °C, comparando con la figura anterior, la capa de óxido del recubrimiento ha aumentado su espesor, generada por la interdifusión del níquel, cromo, hierro y oxígeno, así como también un incremento en su porosidad.

**Figura 20.** Imagen transversal muestra recubierta después de 100 ciclos de oxidación a 500° C

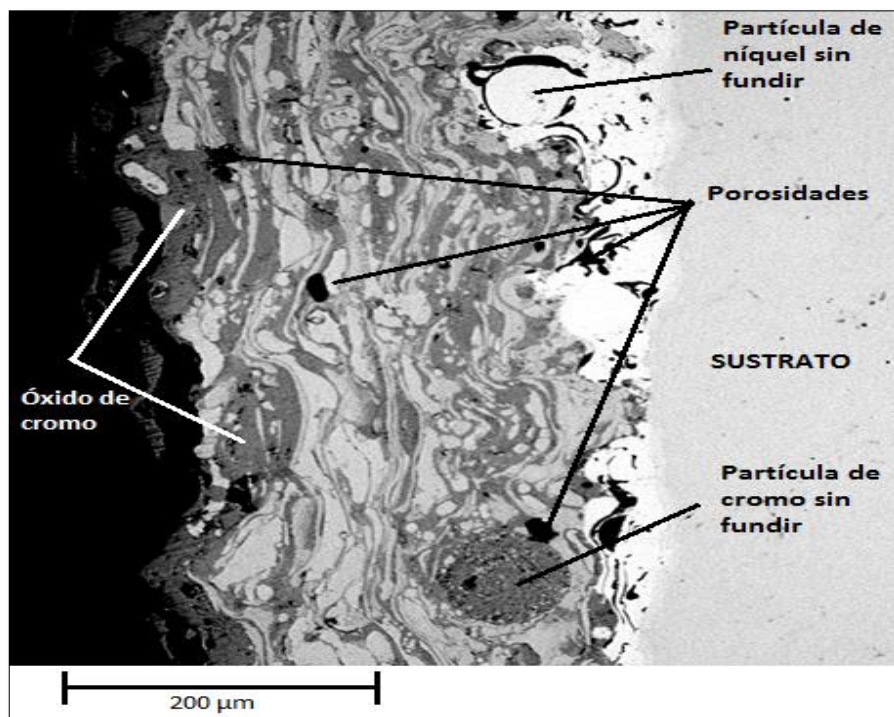




Esta figura soporta la información entregada por la gráfica de variación de masa para esta temperatura (ver figura 12), en donde el comportamiento de la curva describe una ganancia uniforme de masa, solo perturbada por pequeños tramos de valores constantes de masa, los cuales se pueden atribuir a la constante generación y posterior pasivación de los óxidos más superficiales, en este caso los óxidos de cromo. También es apreciable en esta gráfica que debido a la porosidad creciente a lo ancho del todo el espesor del recubrimiento, el ambiente oxidante logró entrar en contacto con el sustrato, oxidando la superficie del mismo.

Cuando se alcanzan los 200 ciclos de oxidación a una temperatura de 500 °C, la capa de óxido generada continúa el crecimiento de su espesor y de sus porosidades (ver figura 21).

**Figura 21.** Imagen transversal muestra recubierta después de 200 ciclos de oxidación a 500 °C

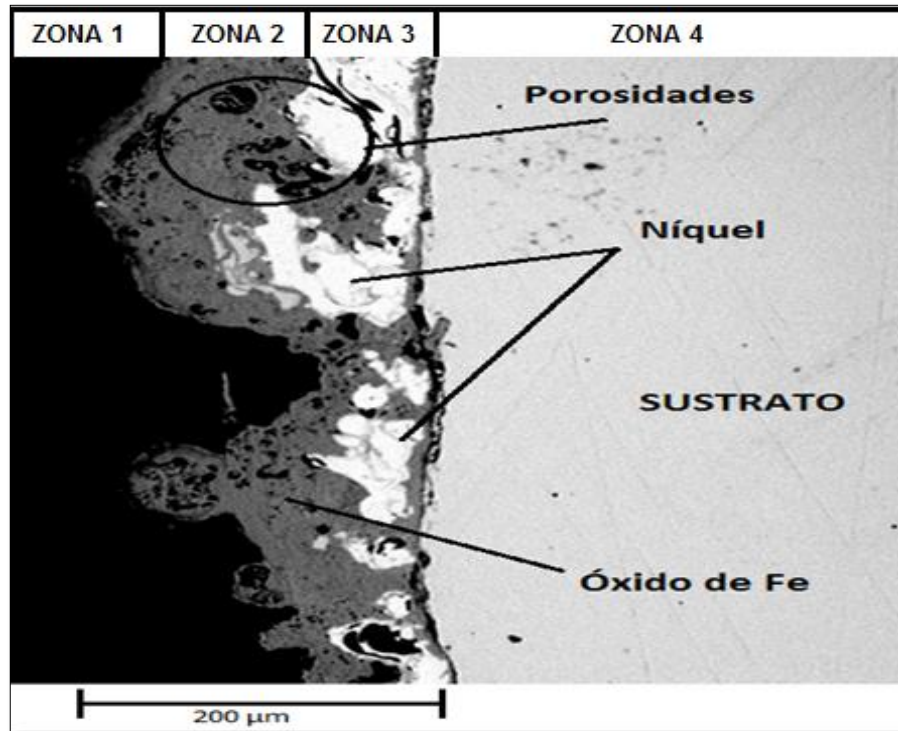




El análisis EDS para la capa de óxido superficial, bajo las anteriores condiciones, entregó Fe 10.2 %, Cr 68.9 %, O 17.3 % y Ni 3.6 % (punto 1); posteriormente avanzando en dirección al sustrato (punto 2), está ubicada la capa de óxido de níquel, con 91.3 % de Ni, 6.4 % de Cr, 2 % de Fe y 0.3 % de O. En esta zona del recubrimiento se observa que algunas porosidades han aumentado su tamaño, permitiendo con ello la oxidación y disminución de la capa de enlace (punto 3) en donde se reportó 74.8 % de Ni, 0.3 % de C y 24.9 % de O. En ella también se observan partículas de cromo y de níquel que no fundieron, producto de la aplicación del recubrimiento.

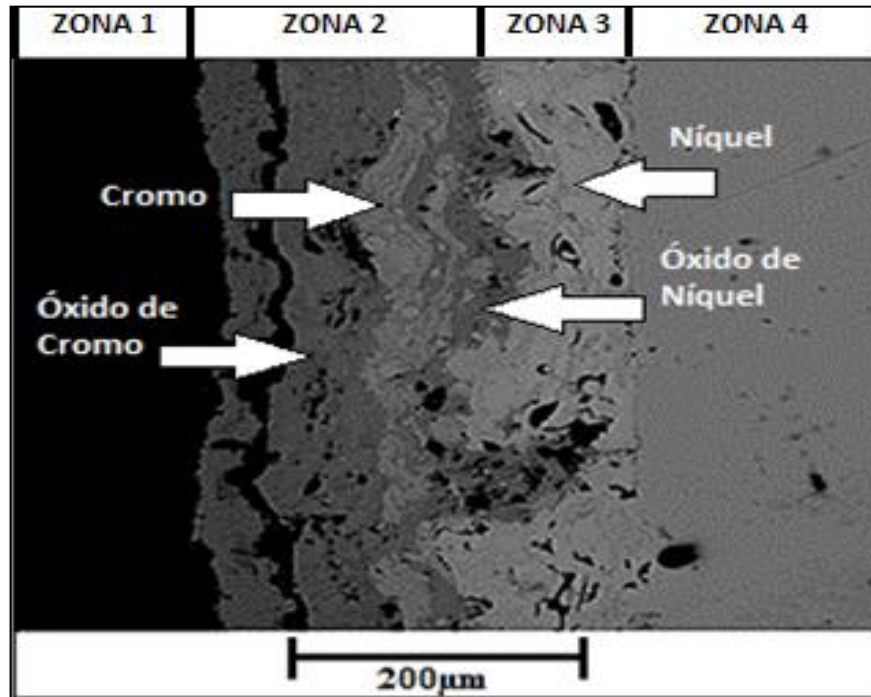
Finalmente, luego de 500 ciclos de oxidación a 500 °C, el agrietamiento y desprendimiento de la capa de óxido generada en el recubrimiento se hacen más notorios. La figura 22 muestra dicho comportamiento, notándose el desprendimiento de la capa más externa de óxido (zonas 1 y 2), donde según EDS el promedio en su composición, es de 28.4 % de O, 44.3 % de Cr y 27.3 % de Ni. En estas zonas ha incrementado del tamaño de los poros, facilitando su posterior desprendimiento, lo cual conllevará a una disminución en la variación de masa. El anterior fenómeno crece con la cantidad de ciclos y con el aumento de la temperatura (figuras 12, 13 y 14). Más adelante (zona 3), se aprecia el recubrimiento Cr-Ni, el cual ahora tiene menor espesor y homogeneidad, permitiendo así la generación de discontinuidades en su topografía lo cual propicia la continuación de la oxidación del sustrato. La composición reportada para esta zona del recubrimiento de Cr-Ni es Fe 18.3%, Cr 46.2%, Ni 25.6% y O 9.9%. En la figura 22 también es observable que a causa de la alta porosidad en el recubrimiento, obtenida en el proceso de deposición y aumentada por los constantes cambios térmicos, este ha comenzado a separarse del sustrato, reduciendo así su adherencia al mismo.

**Figura 22.** Imagen transversal muestra recubierta después de 500 ciclos de oxidación a 500 °C



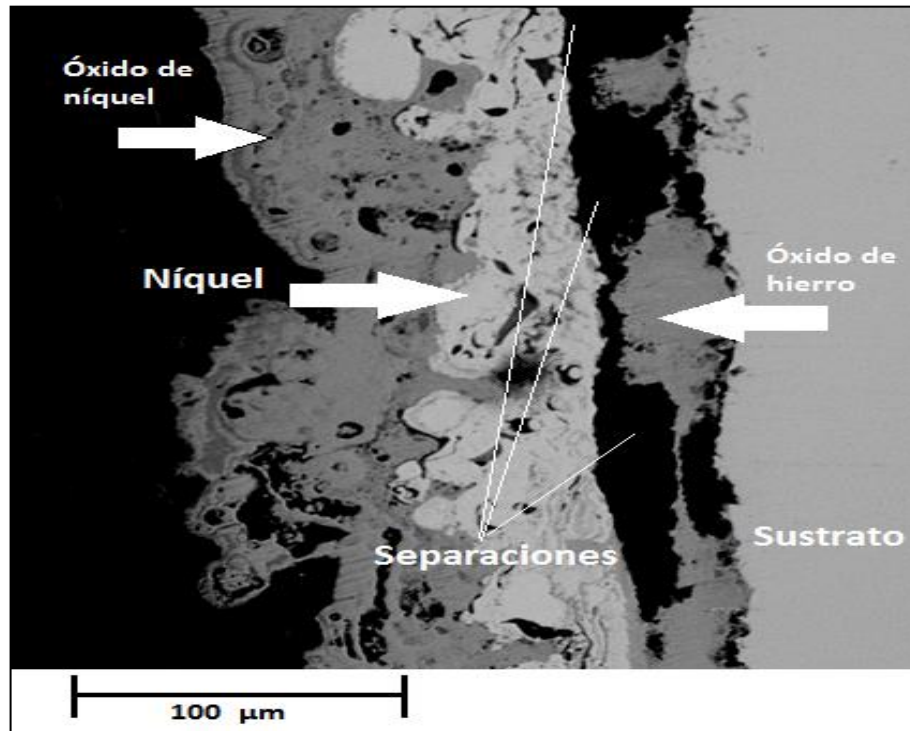
Para 600° C la velocidad en la generación de óxidos de cromo y el crecimiento de las porosidades aumentó considerablemente (ver figura 23), ya que para 100 ciclos de oxidación se consumió gran parte del recubrimiento de cromo en comparación con los ensayos realizados a 500° C para el mismo número de ciclos (ver figura 20).

**Figura 23.** Imagen transversal muestra recubierta después de 100 ciclos de oxidación a 600 °C



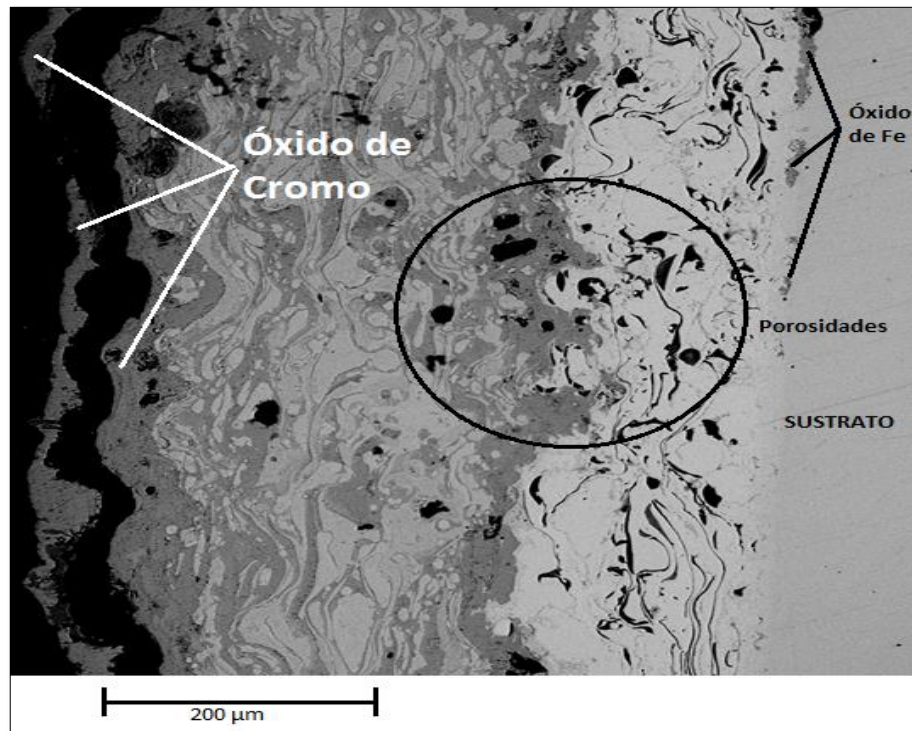
En la anterior figura, se observa la capa de superficial de óxido (zona 2) para la cual el análisis EDS registró 79 % de Cr, 15.2 % de O y 5.8 % de Ni. Más adelante (zona 3), se encuentra el recubrimiento, con Ni de 27.3 %, Cr de 61.7 %, Al de 8.3 % y 2.7 % de O; finalmente en la zona 4 se ubica el sustrato con los siguientes contenidos: 97.5 % de Fe, 2.1 % de O y 0.4 % de C. En esta figura se aprecia que la capa de óxido generada comienza a desprenderse a causa de la porosidad del mismo, separándose del recubrimiento, lo cual es coherente con la figura 9 y la literatura [21-23 & 42-46], en donde se reporta un crecimiento gradual en la variación de masa, con pequeñas disminuciones periódicas de masa.

**Figura 24.** Imagen transversal muestra recubierta después de 500 ciclos de oxidación a 600 °C



Los comportamientos reportados durante los ensayos realizados a las temperaturas de 500° C y 600° C se reafirman para 750°C, ocurriendo a menor número de ciclos. La figura 25 enseña una probeta con recubrimiento sometida a 750° C después de 100 ciclos de oxidación, en ella se aprecia que el ambiente oxidante se ha encargado de consumir a una velocidad mayor el cromo del recubrimiento, aumentando los tamaños de las porosidades, permitiendo así el inicio de la oxidación del sustrato, asimismo el consumo del níquel a una mayor velocidad. Para las dos primeras temperaturas (500° C y 600° C), según los análisis EDS y DRX, el níquel inició su oxidación luego de 100 ciclos, mientras que para 750° C los primeros óxidos de níquel aparecieron a 50 ciclos y para 100 ciclos gran parte del dicho material se encontraba oxidado.

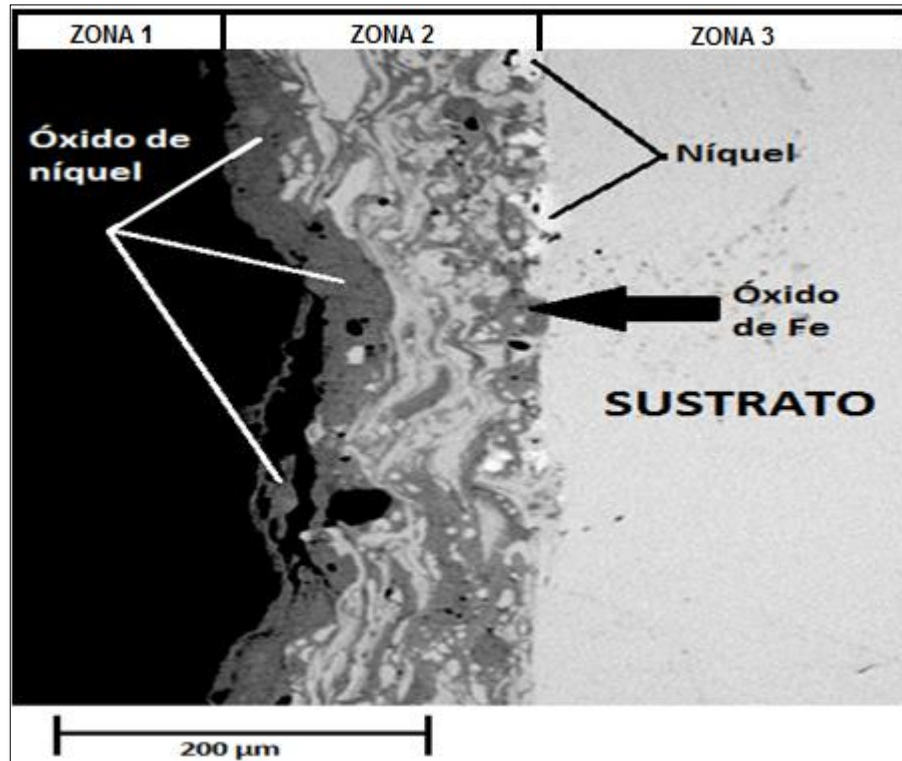
**Figura 25.** Imagen transversal muestra recubierta después de 100 ciclos de oxidación a 750 °C



Luego de 200 ciclos de oxidación a 750° C, para una probeta con recubrimiento, el cromo se ha oxidado completamente y aún hay presencia de níquel, aunque su gran mayoría ya se ha oxidado y se ha desprendido, permitiendo la oxidación completa del sustrato (ver figura 26); óxidos de hierro y de níquel se han mezclado, generando una capa de alrededor de 180 μm, con porosidades notables, comportamiento normalmente reportado en la literatura para estudios similares [47-49]. El desprendimiento de dicha capa de óxido ocurre a velocidades mayores en comparación con las temperaturas anteriores. El análisis EDS entregó la siguiente composición para la capa de óxidos de Ni-Fe (zona 2): 59 % de Ni, 19.2 % de O y 21.8 % de Fe. Esta figura confirma el comportamiento entregado por la variación de masa bajo dichas condiciones (ver figura 14), en donde se registra el mayor valor referente a la pérdida de masa, debido a que la mayor parte

del recubrimiento se ha oxidado a una velocidad más alta que las de las demás temperaturas, y los óxidos generados, igualmente se desprende con facilidad.

**Figura 26.** Imagen transversal muestra recubierta después de 200 ciclos de oxidación a 750 °C

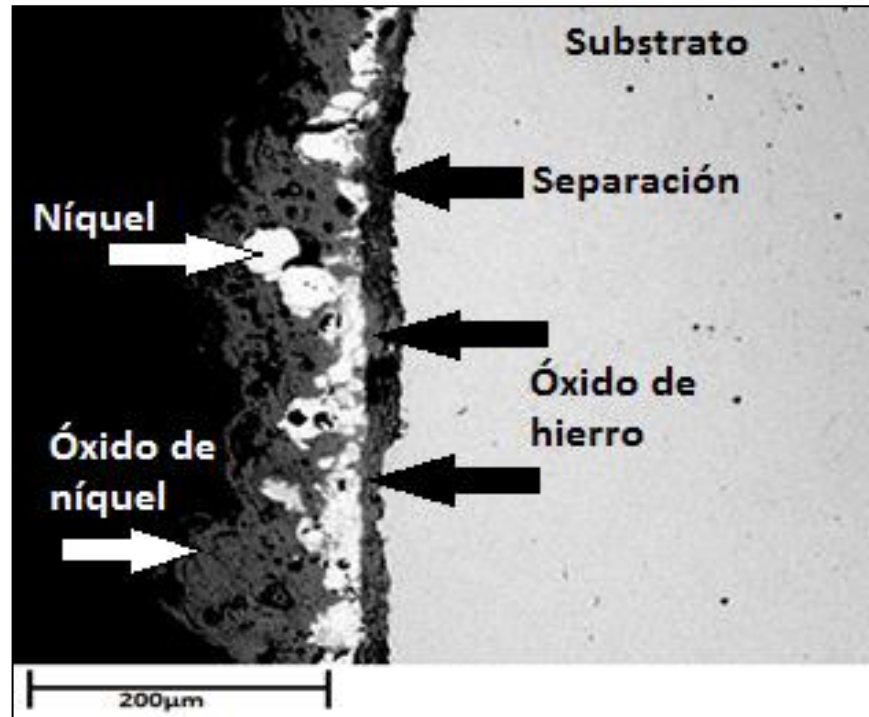


Finalmente, la figura 27 muestra la sección transversal de una muestra recubierta sometida a 750° C después de 500 ciclos. En ella se aprecia que la capa de enlace de níquel se ha oxidado casi en su totalidad, la cual pasó de tener un espesor de  $\pm 200 \mu m$  al iniciar los ensayos de oxidación cíclica, a tener  $\pm 28 \mu m$  luego de 500 ciclos de oxidación a 750° C. También es observable la separación de la capa de enlace debido a la oxidación de la superficie del sustrato,



el cual definitivamente se desprenderá del sustrato en conjunto con la capa de óxido de hierro, la cual es muy porosa y poco adherente.

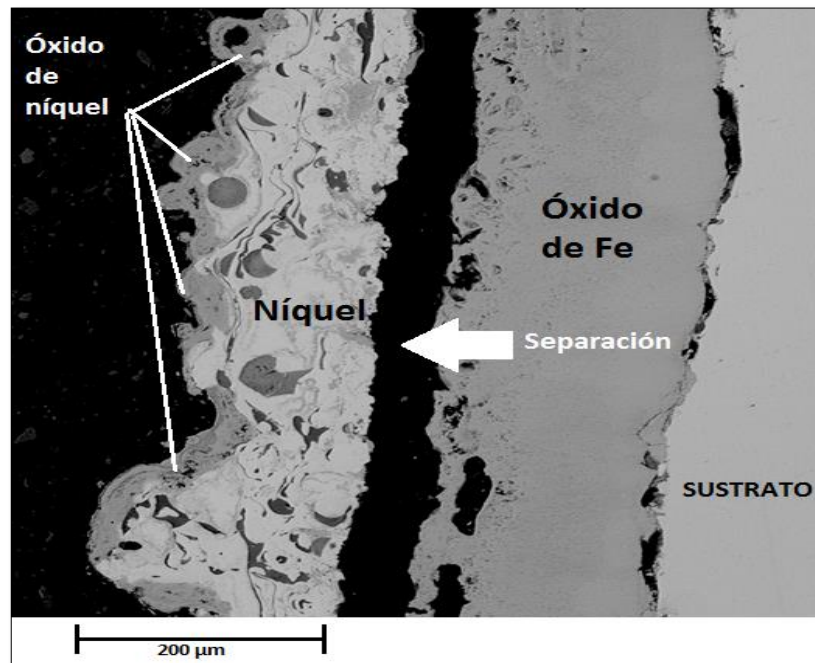
**Figura 27.** Imagen transversal muestra recubierta después de 500 ciclos de oxidación a 750 °C



El análisis EDS registró para la capa de óxido 25.4 % de Ni, 39.2 % de O y 35.4 % de Fe, siendo esta composición más rica en hierro que la generada a 200 ciclos bajos las mismas condiciones de oxidación. En comparación con las muestras oxidadas durante 500 ciclos a 500° C y 600° C, las muestras oxidadas a 750° C para el mismo número de ciclos, reportan la capa de óxido superficial con mayor contenido de hierro; este fenómeno está relacionado con la alta velocidad de oxidación ocurrida a 750° C, y la facilidad de oxidación del sustrato bajo dichas condiciones.

Algunas muestras analizadas para 750° C y 500 ciclos de oxidación, presentaron resultados menos alentadores, en donde la capa de enlace de níquel no alcanzó a oxidarse en su totalidad pero si permitió que la superficie del sustrato se oxidara y desprendiera la capa de enlace antes de consumirse completamente. A causa de los poros y grietas generadas en el recubrimiento, la superficie del sustrato produjo una capa de óxido de hierro a alta velocidad, separando el material restante de níquel, el cual estaba en su proceso normal de oxidación superficial (ver figura 28).

**Figura 28.** Separación recubrimiento en muestra recubierta después de 500 ciclos de oxidación a 750 °C



En la figura 28 también es notable la alta porosidad de la superficie del óxido de hierro, así como también su separación del sustrato, formando dichas características el escenario ideal para el desprendimiento de sus óxidos, lo cual se reflejará en una pérdida notable de masa, fenómeno que está en concordancia

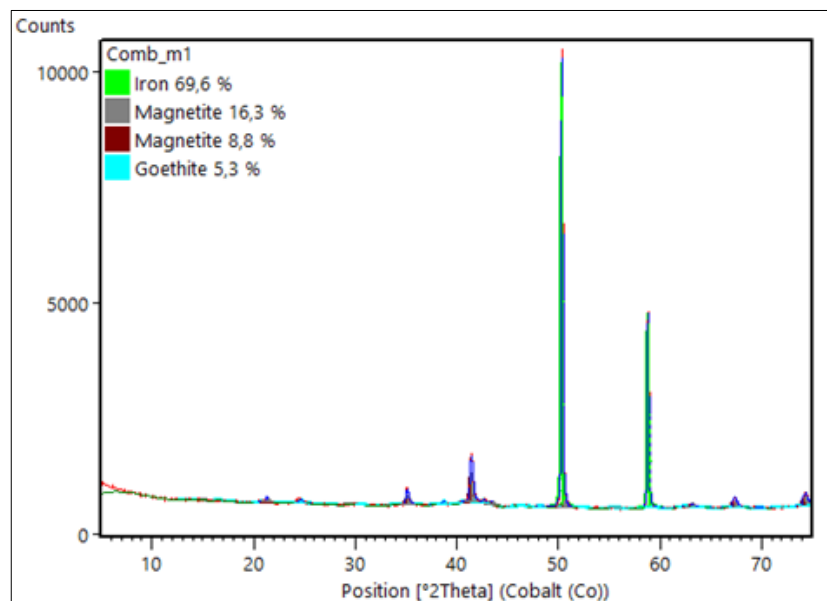


con el comportamiento reportado en la figura 14; en la cual las muestras recubiertas reportaron una gran pérdida de masa a partir de los 200 ciclos de oxidación, prolongándose constantemente hasta el final de las pruebas a 500 ciclos, donde registró el valor más bajo.

### 3.4.3 Difracción de Rayos X

Los ensayos de Difracción de Rayos X (DRX) fueron realizados en colaboración con la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia UPTC sede Tunja, por medio del Instituto para la Investigación e Innovación en Ciencia y Tecnología de Materiales INCITEMA.

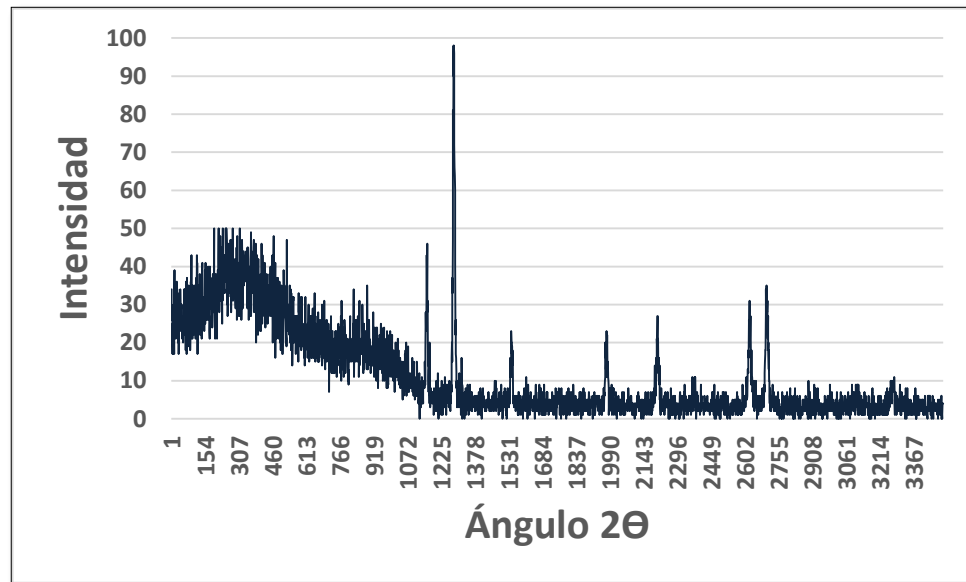
**Figura 29.** Espectro DRX Muestra sin recubierta después de 200 ciclos a 500°C



Los resultados Difracción de Rayos X (DRX) para el acero ASTM A53 gado B sin recubrimiento sometido a 500° C y 600° C oxidados durante 200 ciclos se pueden apreciar en la figura 29, los cuales reportaron una composición que su gran mayoría está formada por óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), seguido de cerca por magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y finalmente por goethita ( $\text{O}_8\text{Fe}_4\text{H}_4$ ) en una proporción mucho a menor a

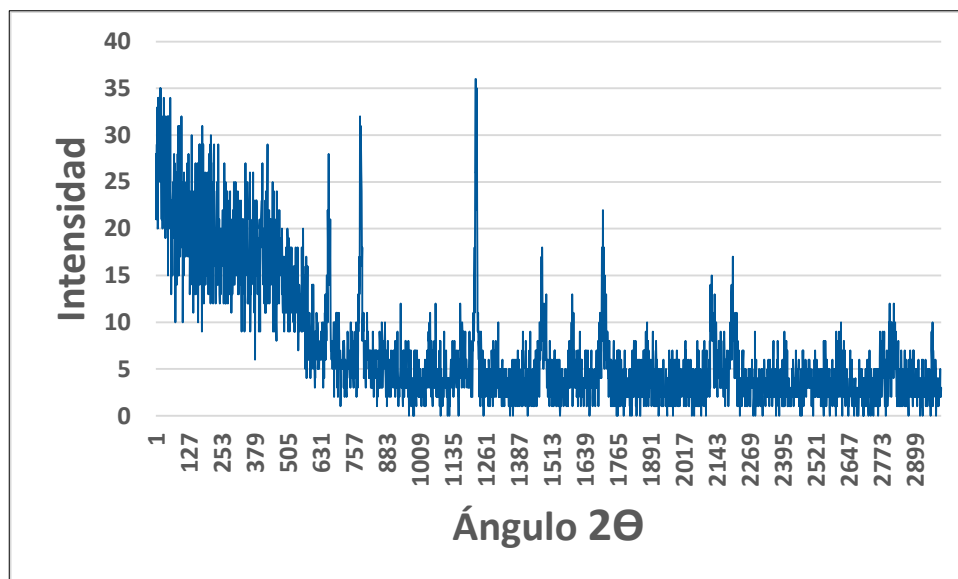
las anteriores; en resumen,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ha sido identificado como la principal fase en los óxidos generados en las muestras sin recubrimiento.

**Figura 30.** Espectro DRX Muestra recubierta después de 200 ciclos a  $500^\circ\text{C}$

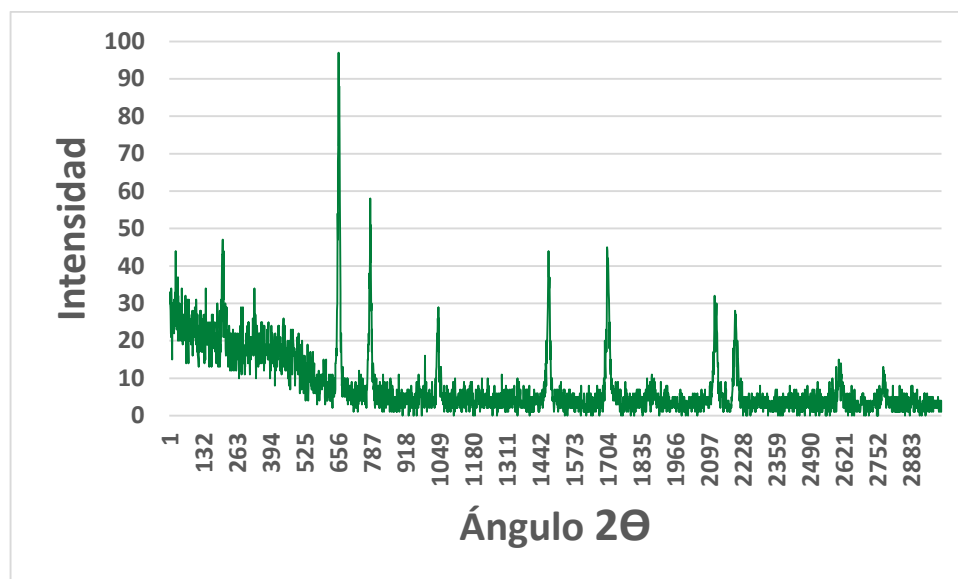


Por otro lado, los análisis DRX para las muestras recubiertas por rociado térmico por arco eléctrico a  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  y  $750^\circ\text{C}$  después de 200 ciclos de oxidación, reportaron la presencia de los mismos tipos de elementos, la diferencia radicó en la variación de óxidos de  $\text{NiO}$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  como las principales fases observadas, además de pequeñas presencias de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en la interfase recubrimiento/substrato. Las figuras 30, 31 y 32 enseñan los espectros DRX reportados para  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  y  $750^\circ\text{C}$  respectivamente.

**Figura 31.** Espectro DRX Muestra recubierta después de 200 ciclos a 600°C



**Figura 32.** Espectro DRX Muestra recubierta después de 200 ciclos a 750°C



#### 4. CONCLUSIONES

- ❖ Las muestras de acero ASTM A53 grado B recubiertas con el acero inoxidable 420SS depositado por rociado térmico por arco eléctrico, reportaron buena adherencia y resistencia a la oxidación, comparadas con las muestras sin recubrir, luego de ser sometidas a oxidación cíclica durante 500 ciclos para las temperaturas de 500 °C, 600 °C y 750° C.
- ❖ Por medio de los análisis EDS y DRX se identificaron los siguientes compuestos generados en las muestras sin recubrimiento: óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_{24}\text{O}_{32}$ ) y goethita ( $\text{O}_8\text{Fe}_4\text{H}_4$ ). Por otro lado, para las muestras recubiertas con aluminio, las principales fases encontradas fueron  $\text{NiO}$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , además de pequeñas presencias de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
- ❖ Las probetas recubiertas con acero inoxidable 420SS sometidas a 500° C, mostraron un aumento gradual en su masa (generación de óxidos) hasta 150 ciclos, para luego disminuir su ganancia de masa, encontrando estabilidad y buena adherencia de las capas de óxidos formadas. Esto se corrobora con las imágenes SEM de los recubrimientos oxidados, las cuales detallan la generación de capas superficiales de óxidos ricos en cromo, a pesar de la alta porosidad del recubrimiento.
- ❖ Las muestras sin recubrimiento generaron capas de óxidos de hierro, lo cual se refleja en la constante ganancia de masa para los primeros 10 ciclos, pero luego, por su fácil desprendimiento, se inició una estable pérdida de masa en los ciclos siguientes. Las altas porosidades y la generación de grietas fueron la antesala para el desprendimiento de las capas de óxido, dejando al substrato expuesto al ambiente agresivo.

- ❖ Las muestras de acero ASTM A53 grado B recubiertas con el acero inoxidable 420SS depositado por rociado térmico por arco, mostraron su mejor comportamiento protector contra la oxidación a 500° C en comparación con las demás temperaturas (600° C y 750°C), ya que esta presentó un aumento paulatino en su masa durante los ciclos de oxidación, lo que indica que el recubrimiento se oxidó constantemente a baja velocidad, sin llegar a presentarse pérdidas drásticas, ni desprendimiento del recubrimiento antes de su oxidación completa.
  
- ❖ En las muestras recubiertas se observó que la velocidad de oxidación fue lenta, en donde a medida que se formaba la capa de óxido de cromo, paulatinamente iniciaba un proceso de desprendimiento a causa de los esfuerzos de compresión y enfriamiento, propios del ciclado térmico. Este fenómeno fue más notorio y agresivo para 600° C y 750° C.

## 5. PRODUCTOS INTELECTUALES

- Artículo en revista científica  
Diego Pérez-Muñoz, José Luddey Marulanda-Arévalo & Alfonso Santos-Jaimes. Cyclic oxidation to high temperature of ASTM - A53 grade B. Journal of Physics: Conference Series. Vol. pp. 2016.
- Artículo en revista científica  
Diego Pérez-Muñoz, José Luddey Marulanda-Arévalo & Luz Adriana Cañas-Mendoza. Oxidación cíclica del acero ASTM A53 grado B protegido con una aleación de cromo por rociado térmico por arco. Artículo en revisión en la revista: DYNA Sede Medellín, Facultad de minas. 2017.
- Congreso  
XIII Congreso Nacional de Corrosión y IV Congreso Internacional de Materiales e Integridad Estructural – ASCOR 2016. Aplicación de recubrimientos de Cr-Ni por rociado térmico por arco eléctrico sobre aceros al carbono para protegerlos contra la oxidación a alta temperatura. Ponente. Realizado del 24 al 26 de agosto de 2016.
- Congreso  
Jornada de Investigación Internacional, evento ofrecido por la Universidad Autónoma del Carmen (México). Applying Cr-Ni Coatings by electric arc thermal spray on carbon steels used as protection against high temperature oxidation. Ponente. Realizado del 14 al 18 de noviembre de 2016.
- Evento de divulgación  
Segunda jornada de socialización de resultados de investigación. Universidad Tecnológica de Pereira. Applying of Cr-Ni coatings by electric arc thermal spray on carbon steels to protect against high temperature corrosion. Ponente. Realizado el 20 de octubre de 2016.
- Trabajo de pregrado  
Diseño y construcción de un mecanismo para pruebas de oxidación cíclica en la facultad de ingeniería mecánica.  
Arnold Francisco Bastidas Melo  
Luis Miguel Arroyave Espinosa  
Facultad de Ingeniería Mecánica  
Universidad Tecnológica de Pereira  
2016

- Trabajo de pregrado  
Oxidación cíclica del acero ASMT A53 grado B con rociado térmico por arco de Cr-Ni de temperaturas de 500 a 600 grados Celsius.  
Jhon Harvey Botero Montoya  
Facultad de Ingeniería Mecánica  
Universidad Tecnológica de Pereira  
2017
- Trabajo de pregrado  
Oxidación cíclica en tres aceros utilizados en la construcción de calderas a una temperatura de 600 y 700 grados Celsius a condiciones variables.  
Carlos Andrés Correa Valencia  
Carlos Arturo Ramírez López  
Facultad de Ingeniería Mecánica  
Universidad Tecnológica de Pereira  
2017

## REFERENCIAS

- [1] X Cheng, L Fan, H Yin, L Liu, K Du, D Wang. High-temperature oxidation behaviour of Ni-11Fe-10Cu alloy: Growth of a protective oxide scale. *Corrosion Science*. Vol. 112. pp 54-62. 2016.
- [2] Huabing Li, Bindin Zhang, Zhouhua Jiang, Shucan Zhang, Hao Feng, Peide Han. A new insight into high-temperature oxidation mechanism of super-austenitic stainless steel S32654. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol 686. pp 326-338. 2016.
- [3] Bradford S A. High temperature corrosion, Handbook A. (Alberta) Vol 2. CASTI Publishing Inc. Alberta. pp. 62-67. 2001.
- [4] Norinsam K Othman, Jianqiang Zhang, David J Young. Temperature and water vapour effect on the cyclic oxidation behavior of Fe-Cr alloy. *Corrosion Science*. Vol 52, issue 9. pp 2827-2836. 2010.
- [5] E Dokumaci, I Özkan, B Öney. Effect to boronizing on the cyclic oxidation of stainless steel. *Surface & Coatings Technology*. Vol 232. pp 22-25. 2013.
- [6] Marulanda Jose L, Castañeda Saúl I, Pérez Francisco J. Study microstructure and compositions of oxidation in steam at 700 and 750°C of austenitic steels AISI 304, 316 and 317. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*. Vol 67. pp 98-111. 2013.
- [7] B Pujilaksono, T Jonsson, M Halvarsson, J Svensson, L Johansson. Oxidation of iron at 400–600 C in dry and wet O<sub>2</sub>. *Corrosion Science*. Vol. 52. pp 1560–1569. 2010.
- [8] Higuera-Hidalgo, V, Belzunce-Valera, F.J. and Riba-Lopez, J. Oxidación cíclica de un acero refractario AISI 310 a alta temperatura en atmosferas con contenidos de oxígeno variables. *Revista de metalurgia*. Vol. 41. pp. 204-211. 2005.
- [9] Al-Hatab, K. A., Al-Bukhaiti, M. A., Krupp, U. Cyclic oxidation kinetics and oxide scale morphologies developed on alloy 617. *Applied Surface Science*. Vol. 318. pp. 275-279. 2014.
- [10] Bingtao L. Long-term cyclic oxidation behavior of wrought commercial alloys at high temperature. PhD dissertation, Materials Science and Engineering, Iowa State University. Iowa. Paper 1443. 2003.
- [11] Marulanda Jose L, Castañeda Saúl I, Pérez Francisco J. Study microstructure and compositions of oxidation in steam at 700 and 750°C of austenitic steels AISI 304, 316 and 317. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*. Vol 67. pp 98-111. 2013.
- [12] B Pujilaksono, T Jonsson, M Halvarsson, J Svensson, L Johansson. Oxidation of iron at 400–600 C in dry and wet O<sub>2</sub>. *Corrosion Science*. Vol. 52. pp 1560–1569. 2010.



- [13] Smialek, J. L. Universal characteristics of an interfacial spalling cyclic oxidation model. *Acta Materialia*. Vol. 52, pp. 2111-2121. 2004.
- [14] Laverde, D., Gómez-Acebo, T., Castro, F. Continuous and cyclic oxidation of T91 ferritic steel under steam. *Corrosion Science*. Vol. 46. pp. 613-631. 2004.
- [15] Rodolphe Bolot, Marie-Pierre Planche, Hanlin Liao, Christian Coddet. A three-dimensional model of the wire-arc spray process and its experimental validation. *Journal of Materials Processing Technology*. Vol. 200. pp. 94-105. 2008.
- [16] Abd-Malek, M. H., Hayati-Saad, N., Kiyai-Abas, S., Nik-Roselina N.R., Moh-Shah N. Performance and Microstructure Analysis of 99.5% Aluminium Coating by Thermal Arc Spray Technique. *Procedia Engineering*. Vol. 68. pp. 558 – 565. 2013.
- [17] González, A., López, E., Tamayo, A., Restrepo, E., HERNÁNDEZ, F. Análisis de la microestructura y de las fases de recubrimientos de zirconia-alúmina ( $ZrO_2$ - $Al_2O_3$ ) elaborados por proyección térmica. *Dyna*. Vol. 77. Ed. (162). pp. 151-160. 2010.
- [18] Marulanda-Arévalo, J.L., Tristancho-Reyes, J.L., Cañas, .A. Protección contra la corrosión en sales fundidas de un acero hot rolled, en el rango de temperaturas de 400 °C–600 °C, recubierto por rociado térmico con acero inoxidable 312. *Dyna*. Vol. 76. (160). pp. 229-235. 2009.
- [19] Montoya, J.E., Vargas F., Calderón, J.A. Evaluación de la capacidad protectora de recubrimientos NI-SIC y NI-CO-W depositados por proyección térmica. *Dyna*, 76, (160), pp. 195-206, 2009.
- [20] Marulanda-Arévalo, J.L., Tristancho-Reyes, J.L., Gonzáles H.A. La tecnología de recuperación y protección contra el desgaste está en el rociado térmico. *Prospectiva*, 12, (1), pp. 70-78, 2014.
- [21] Xi-Xi. L, Zheng-Jun. Y, Ping-Ze. Z, Qiang. M, Wen-Ping. L, Dong-Bo. W, Yu. C. A study on high temperature oxidation behavior of double glow plasma surface metallurgy Fe–Al–Cr alloyed layer on Q235 steel. *Applied Surface Science*. Vol. 305. pp. 259-266. 2014.
- [22] Rojas-Molano. H.F, Olaya-Flórez. J.J, Molina-González. C. A. Caracterización morfológica de los recubrimientos 140MXC-530AS y 140MXC-560AS usando la técnica de proyección térmica por arco eléctrico. *Ingeniería, Investigación y Tecnología*. Vol. 17. pp. 1-13. 2016.
- [23] Niraj. B, Harpreet. S, Satya. P. High-temperature oxidation studies of cold-sprayed Ni–20Cr and Ni–50Cr coatings on SAE 213-T22 boiler steel. *Applied Surface Science*. Vol 255. pp. 6862-6869. 2009.
- [24] Marulanda-Arévalo J.L, Tristancho-Reyes J.L, González Betarcourt H.A. Rociado térmico. Universidad Tecnológica de Pereira, primera edición, Pereira Colombia. 2015.
- [25] Guo. W, Wu. Y, Zhang. J, Yuan. W. Effect of the long-term heat treatment on the cyclic oxidation behavior of Fe-based amorphous/nanocrystalline coatings prepared by high-velocity arc spray process. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 307. pp. 392-398. 2016.

- [26] Zhou. W, Zhou. K, Zhou. K, Deng. C, Zeng. K, Li. Y. Hot corrosion behavior of HVOF-sprayed Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-WC-NiCoCrMo coating. *Ceramics International*. Vol. 43. pp. 9390-9400. 2017.
- [27] Zhou. W, Zhou. K, Li. Y, Deng. C, Zeng. K. High temperature wear performance of HVOF-sprayed Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-WC-NiCoCrMo and Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr hardmetal coatings. Vol 416. pp. 2017.
- [28] Senthilkumar. V, Thiyagarajan. B, Duraiselvam. M, Karthick. K. Effect of thermal cycle on Ni–Cr based nanostructured thermal spray coating in boiler tubes. *Transaction of Nonferrous Metals society of China*. Vol.25. pp. 1533-1542. 2015.
- [29] Saber. D, Eman-Islam. S, Abdel-Karim. R. High temperature cyclic oxidation of Ni based superalloys at different temperatures in air. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 719. pp. 133-141. 2017.
- [30] Kamel Makhlof, J W Jones. Effects of temperature and frequency on fatigue crack growth in 18% Cr ferritic stainless steel. *International Journal of Fatigue* vol 15, issue 3. pp 163-171. 1993.
- [31] L. Pawlowski. *The science and engineering of thermal spray coatings*. Second edition. John Wiley and Sons. Chichester. U.K. 2008.
- [32] R. Dhiman, A. McDonald, S. Chandra. Predicting splat morphology in a thermal spray process. *Surface & Coatings Technology* 201. pp. 7789-7801. 2007.
- [33] Pi-Chuen. T, Chun-Feng. T, Chung-Wei. Y, lang-Chuen. K, Yia-Ling. C, Jyh-Wei. L. Thermal cyclic oxidation performance of plasma sprayed zirconia thermal barrier coatings with modified high velocity oxygen fuel sprayed bond coatings. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 228. Pp. S11-S14. 2013.
- [34] Wang. B, Seitz. M. Comparison in erosion behavior of iron-base coatings sprayed by three different arc-spray processes. *13th International Conference on Wear of Material*. Vol. 250. Issues 1-12. 2001.
- [35] Matthews. S, Asadov. A, Ruddell. S, Berger. L. Thermally induced metallurgical processes in Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr thermal spray coatings as a function of carbide dissolution. *Journal of Alloys and Compounds*. In press, accepted manuscript. Available online 30 august 2017.
- [36] Sadeghimeresht. E, Markocsan. N, Nylén. P, Björklund. S. Corrosion performance of bi-layer Ni/Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub>–NiCr HVOF thermal spray coating. Vol. 369. pp. 470-481. 2016.
- [37] Bastidas. Arnold, Arroyave. Luis. *Diseño y construcción de un mecanismo para pruebas de oxidación cíclica en la facultad de ingeniería mecánica*. Pereira. 2016. 82p. Trabajo de investigación (pregrado para optar al título de ingeniero mecánico). Universidad Tecnológica de Pereira. Facultad de Ingeniería Mecánica.
- [38] Wen. T, Hou. K, Bai. C, Ger. M, Chien. P, Lee. S. Corrosion behaviour and characteristics of reforming chromized coatings on SS 420 steel in the simulated environment of proton exchange membrane fuel cells. Vol. 52. pp. Issue 11. pp. 3599-3608. 2010.

- [39] N. Cinca, C. Camello, J. Guilemany. An overview of intermetallics research and application: Status of thermal spray coatings. *Journal of Materials Research and Technology* 2: Issue 1: 75-86. 2013.
- [40] Jiang. S.M, Li. H.Q, Ma. J, Xu. C.Z, Gong. J, Sun. C. High temperature corrosion behavior of a gradient NiCoCrAlYSi coating II: Oxidation and hot corrosion. *Corrosion Science*. Vol. 52. Issue 7. 2010.
- [41] Primer Encuentro Nacional de corrosión y Protección. Universidad Antioquia (CESET grupo de corrosión), UNIVERSIDAD PONTIFICA BOLIVARARIANA (centro de investigación para el desarrollo integral), corrosión en sistemas en generación de vapor, Medellín. pp 1-6. 1991
- [42] R. Trevisan, C. Lima. *Aspersao Termica Fundamentos E Aplicacoes*. Editorial Artliber. Sao Paulo – Brasil. 2002.
- [43] J. Ellor, W. Young, J Repp. *Thermally Sprayed Metal Coatings to Protect Steel Pilings: Final Report and Guide*. Washington, D.C. 2004.
- [44] T. Varis, D. Bankiewicz, P. Yrjas. High temperature corrosion of thermally sprayed NiCr and FeCr coatings covered with a KCl-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> salt mixture. *Surface and coatings technology*. Finland. Vol 265. pp. 235-243. 2015.
- [45] M. Hafiz, N. Saad, S. Abas, N. Shah. *Thermal Arc Spray Overview*. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. Vol. 46. 2013.
- [46] Lizcano. J. M, Zabala. E. Evaluación de integridad y vida residual de caldera industriales. Grupo de Investigación AFIS. Universidad Nacional de Colombia. Medellin. 2015.
- [47] D Pérez, J L Marulanda, J M Meza 2015 Mechanical characterization by CVD-FBR aluminum Coatings on austenitic stainless steel and the steam oxidation resistance. *Revista Facultad de Ingeniería*. Vol 24. N. 40. pp 9-16. 2015.
- [48] Balaji Raman, Derek M Hall, Stephen J Shulder, Michael F Caravaggio, Serguei N Lvov. An experimental study of deposition of suspended magnetite in high temperature- high pressure boiler type environments. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Vol 508. pp 48-56. 2016.
- [49] Xiao-jiang Liu, Yong-quan He, Guang-ming Cao, Tao Jia, Teng-zhiu Wu, Zhen-yu Liu. Effect to Si content and temperature on oxidation resistance of Fe-Si alloys. *Journal of Iron and Steel Research, International*. Vol 22, issue 3. pp 238-244. 2015.